

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 567**

51 Int. Cl.:

**C08L 53/02** (2006.01)  
**B29C 65/48** (2006.01)  
**C08L 23/26** (2006.01)  
**C08L 29/14** (2006.01)  
**C09J 123/14** (2006.01)  
**C09J 123/26** (2006.01)  
**C09J 129/14** (2006.01)  
**C09J 153/02** (2006.01)  
**C09J 151/06** (2006.01)  
**C08L 51/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.08.2015 PCT/JP2015/072704**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2016 WO16031550**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2015 E 15836800 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 3196250**

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

30 Prioridad:

**26.08.2014 JP 2014172062**

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

**12.09.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MINAMIDE, ASAKO;  
MASUDA, MIKIO y  
JOGO, YOSUKE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 724 567 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 polímero termoplástico y artículo moldeado

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de polímero termoplástico y a un artículo moldeado que usa la misma.

Antecedentes del estado de la técnica

10 Un producto de hidrogenación (producto hidrogenado) de un copolímero de bloque de un compuesto de dieno conjugado y un compuesto de vinilo aromático es un elastómero, que puede ser plastificado por calentamiento, el llamado elastómero termoplástico, tiene buena resistencia a la intemperie y al calor y exhibe una excelente elasticidad de caucho. Además, dado que el producto hidrogenado es rico en flexibilidad y exhibe una resistencia y propiedades elásticas equivalentes a las de un caucho vulcanizado sin vulcanización, se utiliza en varios productos industriales, por ejemplo, productos básicos diarios o piezas de automóviles en lugar de un caucho vulcanizado convencional.

15 Sin embargo, incluso un elastómero termoplástico de este tipo aún puede ser mejorado en su propiedad adhesiva con una resina polar, una resina que contiene una carga inorgánica (particularmente, fibra de vidrio), una cerámica, un vidrio, un metal o similar, y en su flexibilidad, resistencia y propiedades elásticas a temperatura ambiente.

20 Por otra parte, en los documentos de patente 1 y 2, se describen composiciones de polímeros termoplásticos que contienen un elastómero termoplástico estirénico y una resina de polipropileno que contiene un grupo polar y tienen una excelente propiedad adhesiva a una cerámica, un metal y una resina sintética. Las composiciones de polímeros termoplásticos pueden adherirse a una cerámica, un metal y una resina sintética solo mediante un tratamiento térmico sin recubrimiento de un adhesivo o realizando un tratamiento de imprimación. Además, en el documento de patente 3, se describe una composición de agente adhesivo que usa un copolímero de tribloques de dieno conjugado con vinilo aromático y un copolímero de dibloques de dieno conjugado con vinilo aromático.

Documentos relacionados del estado de la técnica

Documentos de patente

25 Documento de patente 1: WO 2013/105392

Documento de patente 2: WO 2012/026501

Documento de patente 3: Patente japonesa Nº 2.710.812

Sumario de la invención

Problemas que la invención puede resolver

30 Las composiciones de polímeros termoplásticos descritas en los documentos de patente 1 y 2 pueden adherirse a una resina polar y tienen suficiente resistencia a la fluencia térmica, pero se vuelven quebradizas a baja temperatura (aproximadamente -40 a -30°C) y el cuerpo unido, que se ha adherido usando la composición tiene un problema porque se rompe por un ligero impacto.

35 La composición de agente adhesivo, descrita en el documento de patente 3 no solo es pobre en la propiedad adhesiva de una resina polar, por ejemplo, una poliamida, sino que también es insuficiente en la resistencia a la fluencia térmica porque es necesario agregar una resina adherente con el fin de obtener adhesividad. Además, dado que la composición es un agente adhesivo, tiene una propiedad de adhesividad fuerte y es difícil de manejar como un artículo moldeado. Además, no hay una descripción de una resina de polipropileno que contenga un grupo polar.

40 Un objeto de la invención es proporcionar una composición de polímero termoplástico que pueda manipularse como un artículo moldeado, que muestre una buena propiedad adhesiva a una cerámica, un metal, una resina olefínica o una resina polar en un amplio intervalo de temperaturas desde baja temperatura a temperatura ambiente y flexibilidad, y tenga una alta resistencia a la fluencia térmica, y un artículo moldeado que utiliza la composición de polímero termoplástico.

Medios para resolver los problemas

45 De acuerdo con la invención, el objetivo anterior se puede lograr proporcionando los siguientes medios.

50 [1] Una composición de polímero termoplástico que comprende de 10 a 100 partes en peso de una resina basada en polipropileno (B) que contiene un grupo polar basada en 100 partes en peso de un copolímero de bloque hidrogenado (A) en la cual se hidrogena un copolímero de bloque que contiene un bloque de polímero (S) que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático y un bloque de polímero (D) que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado,

en donde el copolímero de bloque hidrogenado (A) es una mezcla que contiene:

un copolímero de bloque hidrogenado (A1) que tiene al menos un valor máximo local de  $\tan \delta$  en un intervalo de  $-60$  a  $-40^{\circ}\text{C}$ , en el que se hidrogena un copolímero de bloque representado por la fórmula (i) o (ii) que se muestra a continuación:

- 5
- (i)  $(\text{S-D})_n$
  - (ii)  $(\text{D-S})_n\text{-D}$

en la que S es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático, D es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado, y n es un número entero de 1 a 5; y

10 un copolímero de bloque hidrogenado (A2) en el que se hidrogena un copolímero de bloque representado por la fórmula (iii) que se muestra a continuación:

- (iii)  $(\text{S-D})_m\text{-S}$

en la que, S es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático, D es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado, y m es un número entero de 1 a 5, y

15 en la que una relación en peso del copolímero de bloque hidrogenado (A1) con respecto al copolímero de bloque hidrogenado (A2) es de 20:80 a 99:1.

[2] La composición de polímero termoplástico como se describe en [1], en la que al menos una parte del copolímero de bloque hidrogenado (A2) es un copolímero de bloque hidrogenado (A2') en el que un copolímero de bloque representado por la fórmula (iv) que se muestra a continuación está hidrogenado

- (iv)  $(\text{S-D}_2)_m\text{-S}$

20 en la que S es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático, D2 es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado, en la cual una cantidad total de un contenido de enlaces 1,2 y un contenido de enlaces 3,4 es del 40% en moles o más con base en un contenido total de formas de enlace completo del dieno conjugado, y m es un número entero de 1 a 5.

25 [3] La composición de polímero termoplástico como se describe en [2], en la que una relación de contenido del copolímero de bloque hidrogenado (A2') es de 20 a 100% en peso en el copolímero de bloque hidrogenado (A2).

30 [4] La composición de polímero termoplástico como se describe en cualquiera de [1] a [3], en la que el bloque de polímero (D) que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado contenido en el copolímero de bloque hidrogenado (A1) es un bloque de polímero que contiene un compuesto de dieno conjugado en el que una cantidad total de una cantidad de enlaces 1,2 y una cantidad de enlace 3,4 es inferior al 40% en moles con base en una cantidad total de formas de enlace completo del dieno conjugado.

[5] La composición de polímero termoplástico como se describe en uno cualquiera de [1] a [4], en la que el copolímero de bloque hidrogenado (A1) es un copolímero de bloque hidrogenado en el que se hidrogena un copolímero dibloque representado por una fórmula que se muestra a continuación:

- S-D

35 en la que S y D tienen los mismos significados que se han definido anteriormente, respectivamente.

[6] La composición de polímero termoplástico como se describe en cualquiera de [1] a [5], en la que la unidad de compuesto de dieno conjugado es una unidad de isopreno o una unidad de mezcla de isopreno y butadieno.

40 [7] La composición de polímero termoplástico como se describe en cualquiera de [1] a [6], en la que la resina basada en polipropileno que contiene un grupo polar (B) es una resina basada en polipropileno modificada con ácido carboxílico.

[8] La composición de polímero termoplástico como se describe en cualquiera de [1] a [7], que comprende además de 10 a 100 partes en peso de una resina de polivinil acetal (C).

[9] La composición de polímero termoplástico como se describe en [8], en la que la resina de polivinil acetal (C) es una resina de polivinil butiral.

45 [10] Un artículo moldeado que utiliza la composición de polímero termoplástico como se describe en una cualquiera de [1] a [9].

[11] El artículo moldeado como se describe en [10], en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere a al menos uno seleccionado de una cerámica, un metal y una resina sintética.

[12] El artículo moldeado como se describe en [11], en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere a al menos dos seleccionados de una cerámica, un metal y una resina sintética.

Ventaja de la invención

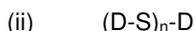
5 De acuerdo con la invención, se puede proporcionar una composición de polímero termoplástico, que logra convenientemente y firmemente una excelente propiedad adhesiva a una resina sintética, una cerámica, un metal o similar sin tratamiento de imprimación o similar, y un artículo moldeado que usa la composición de polímero termoplástico. Además, una composición de polímero termoplástico que se puede manejar como un artículo moldeado, exhibe una excelente propiedad adhesiva en un amplio intervalo de temperatura desde baja temperatura hasta temperatura ambiente, y es excelente en flexibilidad y resistencia a la fluencia térmica, y un artículo moldeado que usa  
10 la composición del polímero termoplástico.

No hace falta decir que la composición de polímero termoplástico y el artículo moldeado de acuerdo con la invención se pueden aplicar a una resina sintética, una cerámica, un metal o similar, que se ha sometido a un tratamiento de imprimación o similar.

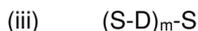
Modo para llevar a cabo la invención

15 La composición de polímero termoplástico de la invención es una composición de polímero termoplástico, que contiene de 10 a 100 partes en peso de una resina basada en polipropileno que contiene un grupo polar (B) basada en 100 partes en peso de un copolímero de bloque hidrogenado (A) en el que se hidrogena un copolímero de bloque que contiene un bloque de polímero (S) que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático y un bloque de polímero (D) que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado.

20 El copolímero de bloque hidrogenado (A) es una mezcla que contiene un copolímero de bloque hidrogenado (A1) que tiene al menos un valor máximo local de  $\tan \delta$  en un intervalo de  $-60$  a  $-40^{\circ}\text{C}$  y en el cual un copolímero de bloque representado por la fórmula (i) o (ii) que se muestra a continuación está hidrogenado:



25 (en las fórmulas anteriores, S es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático, D es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado, y n es un número entero de 1 a 5); y un copolímero de bloque hidrogenado (A2) obtenido por hidrogenación de un copolímero de bloque representado por la fórmula (iii) que se muestra a continuación:



30 (en la fórmula anterior, S es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático, D es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado y m es un número entero de 1 a 5).

Una relación en peso del copolímero de bloque hidrogenado (A1) con respecto al copolímero de bloque hidrogenado (A2) es de 20:80 a 99:1.

En primer lugar, se describirá la composición de polímero termoplástico y luego se describirá el artículo moldeado.

35 [Composición del polímero termoplástico]

La composición de polímero termoplástico de la invención es una composición de polímero termoplástico que contiene de 10 a 100 partes en peso de una resina basada en polipropileno que contiene un grupo polar (B) basada en 100 partes en peso de un copolímero de bloque hidrogenado (A) en el que se hidrogena un copolímero de bloque que contiene un bloque de polímero (S) que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático y un bloque de polímero (D) que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado.  
40

Además, la composición de polímero termoplástico puede contener además una resina de polivinil acetal (C), una resina adherente, un plastificante y similares.

(Copolímero en bloque hidrogenado (A))

45 El copolímero de bloque hidrogenado (A) obtenido por hidrogenación de un copolímero de bloque que contiene un bloque de polímero (S) que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático y un bloque de polímero (D) que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado, que está contenido en la composición de polímero termoplástico, imparte flexibilidad, buenas propiedades mecánicas y moldeabilidad y similares a la composición de polímero termoplástico y desempeña un papel de matriz en la composición.

- Bloque de polímero (S) que incluye unidad de compuesto de vinilo aromático

El compuesto de vinilo aromático que constituye el bloque de polímero (S) que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático incluye, por ejemplo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-(fenilbutil)estireno, 1-vinilnaftaleno y 2-vinilnaftaleno. El bloque de polímero (S) que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático puede estar compuesto por una unidad estructural derivada de un solo tipo de compuestos de vinilo aromático o puede estar compuesta de unidades estructurales derivadas de dos o más tipos de compuestos de vinilo aromático. Entre ellos, se prefiere el estireno, el  $\alpha$ -metilestireno o el 4-metilestireno.

En la invención, el "bloque de polímero (S) que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático" es preferiblemente un bloque de polímero que incluye el 80% en peso o más de una unidad de compuesto de vinilo aromático, más preferiblemente un bloque de polímero que incluye el 90% en peso o más de una unidad de compuesto de vinilo aromático, y aún más preferiblemente un bloque de polímero que incluye el 95% en peso o más de una unidad de compuesto de vinilo aromático (cada uno con base en las cantidades cargadas de las materias primas). El bloque de polímero (S) que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático puede estar compuesto solo por la unidad de compuesto de vinilo aromático o puede estar compuesto por la unidad de compuesto de vinilo aromático y otra unidad de monómero copolimerizable en la medida en que no se vea afectado el efecto de la invención.

El otro monómero copolimerizable incluye, por ejemplo, 1-buteno, penteno, hexeno, butadieno, isopreno y metil vinil éter. En el caso de incluir la otra unidad monomérica copolimerizable, su contenido es preferiblemente del 20% en peso o menos, más preferiblemente del 10% en peso o menos, y aún más preferiblemente del 5% en peso o menos, con base en la cantidad total de unidad de compuesto de vinilo aromático y la otra unidad de monómero copolimerizable.

En la invención, el copolímero de bloque hidrogenado (A) que tiene un grupo polar, por ejemplo, un grupo hidroxilo, unido a su terminal también puede usarse.

- Bloque de polímero (D) que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado

El compuesto de dieno conjugado que constituye el bloque de polímero (D) que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado incluye, por ejemplo, butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno. Entre ellos, se prefiere el butadieno o el isopreno.

El bloque de polímero (D) que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado puede estar compuesto por una unidad estructural derivada de solo un tipo de los compuestos de dieno conjugado o puede estar compuesto por unidades estructurales derivadas de dos o más tipos de los compuestos de dieno conjugado. La unidad de compuesto de dieno conjugado incluye, por ejemplo, una unidad de isopreno, una unidad de butadieno y una unidad de mezcla de isopreno y butadieno, y es particularmente preferible una unidad de isopreno o una unidad de mezcla de isopreno y butadieno. Cuando se usa una unidad de isopreno o una unidad de mezcla de isopreno y butadieno como unidad de compuesto de dieno conjugado, existe la ventaja de que la fuerza adhesiva aumenta más.

La forma de enlace del dieno conjugado que constituye el bloque de polímero (D) no está particularmente limitada. Por ejemplo, en el caso de butadieno, se pueden formar enlaces 1,2 o enlaces 1,4, y en el caso de isopreno, enlaces 1,2, enlaces 3,4 o enlaces 1,4.

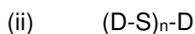
El contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 se pueden calcular de acuerdo con la medición de RMN de  $^1\text{H}$ . Específicamente, se puede calcular a partir de una relación de un valor integrado de los picos presentes en 4,2 a 5,0 ppm derivados de la unidad de enlaces 1,2 y la unidad de enlaces 3,4 y un valor integrado de los picos presentes en 5,0 a 5,45 ppm derivados de la unidad de unión 1,4.

En la invención, el "bloque de polímero (D) que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado" es preferiblemente un bloque de polímero que incluye el 80% en peso o más de una unidad de compuesto de dieno conjugado, más preferiblemente un bloque de polímero que incluye el 90% en peso o más de una unidad de compuesto de dieno conjugado, y aún más preferiblemente un bloque de polímero que incluye el 95% en peso o más de una unidad de compuesto de dieno conjugado (cada uno con base en las cantidades cargadas de las materias primas). El bloque de polímero (D) que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado puede estar compuesto solo por la unidad de compuesto de dieno conjugado o puede estar compuesto por la unidad de compuesto de dieno conjugado y otra unidad de monómero copolimerizable en la medida en que no se vea afectado el efecto de la invención.

El otro monómero copolimerizable incluye, por ejemplo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno y 4-metilestireno. En el caso de incluir la otra unidad monomérica copolimerizable, su contenido es preferiblemente del 20% en peso o menos, más preferiblemente del 10% en peso o menos, y aún más preferiblemente del 5% en peso o menos, con base en la cantidad total de la unidad de compuesto de dieno conjugado y la otra unidad monomérica copolimerizable.

- Copolímero en bloque hidrogenado (A1)

El copolímero de bloque hidrogenado (A1) tiene al menos un valor máximo local de  $\tan \delta$  en un intervalo de  $-60$  a  $-40^\circ\text{C}$  y es uno obtenido por hidrogenación de un copolímero de bloque representado por la fórmula (i) o (ii) mostrada abajo:



(en las fórmulas anteriores, S es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático, D es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado y n es un número entero de 1 a 5).

n es preferiblemente un número entero de 1 a 3, más preferiblemente 1 o 2, y aún más preferiblemente 1.

Cuando el copolímero de bloque hidrogenado (A1) tiene al menos un valor máximo local de tan δ en un intervalo de -60 a -40°C, se obtienen la composición de polímero termoplástico y el artículo moldeado que tienen excelente flexibilidad a baja temperatura. El copolímero de bloque hidrogenado (A1) es más preferiblemente el que tiene al menos un valor máximo local de tan δ en un intervalo de -55 a -40°C.

La forma de unión del bloque de polímero (S) que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático y el bloque de polímero (D) que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado en el copolímero de bloque representado por la fórmula (i) o (ii) incluye, por ejemplo, un copolímero dibloque representado por S-D, un copolímero de tribloques representado por D-S-D, un copolímero tetrabloque representado por S-D-S-D, un copolímero pentabloque representado por D-S-D-S-D y una mezcla de los mismos.

Desde el punto de vista de la productividad, el copolímero de bloque hidrogenado (A1) es preferiblemente el obtenido hidrogenando un copolímero dibloque o tribloque representado por S-D o D-S-D, y más preferiblemente el obtenido hidrogenando un copolímero dibloque representado por S-D.

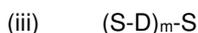
El contenido del bloque de polímero (S) que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático en el copolímero de bloque representado por la fórmula (i) o (ii) es preferiblemente de 5 a 75% en peso, más preferiblemente de 8 a 60% en peso, aún más preferiblemente de 10 a 40% en peso, con base en el copolímero de bloque total, desde el punto de vista de la flexibilidad y sus propiedades mecánicas.

En el bloque de polímero (D) que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado, la cantidad total de un contenido de enlaces 1,2 y un contenido de enlaces 3,4 es inferior al 40% en moles sobre la base del contenido total de formas de unión completas del dieno conjugado. El bloque de polímero (D) es más preferiblemente el que contiene la unidad de compuesto de dieno conjugado en el que la cantidad total de un contenido de enlaces 1,2 y un contenido de enlaces 3,4 es menor al 20% en moles, y aún más preferiblemente menor al 10% en moles. Cuando la cantidad total de un contenido de enlaces 1,2 y un contenido de enlaces 3,4 es inferior al 40% en moles en función del contenido total de las formas de enlaces completas, se alcanza suficientemente la flexibilidad a baja temperatura de la composición de polímero termoplástico y el artículo moldeado.

El peso molecular promedio en peso del copolímero de bloque hidrogenado (A1) es preferiblemente de 30.000 a 300.000, más preferiblemente de 35.000 a 200.000, aún más preferiblemente de 40.000 a 180.000, desde el punto de vista de las propiedades mecánicas y de moldeabilidad del mismo. En el presente documento, el peso molecular promedio en peso es un peso molecular promedio en peso determinado por medición por cromatografía de permeación de gel (GPC) y calculado en términos de poliestireno estándar.

- Copolímero en bloque hidrogenado (A2)

El copolímero de bloque hidrogenado (A2) es uno obtenido por hidrogenación de un copolímero de bloque representado por la fórmula (iii) que se muestra a continuación:



(en la fórmula anterior, S es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático, D es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado y m es un número entero de 1 a 5).

m es preferiblemente un número entero de 1 a 3, más preferiblemente 1 o 2, y aún más preferiblemente 1.

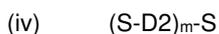
La forma de unión del bloque de polímero (S) que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático y el bloque de polímero (D) que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado en el copolímero de bloque representado por la fórmula (iii) incluye, por ejemplo, un copolímero de tribloques representado por S-D-S, un copolímero pentabloque representado por S-D-S-D-S, y una mezcla de los mismos. Entre ellos, se prefiere un copolímero de tribloques representado por S-D-S.

El contenido del bloque de polímero (S) que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático en el copolímero de bloque representado por la fórmula (iii) es preferiblemente de 5 a 75% en peso, más preferiblemente de 8 a 60% en peso, aún más preferiblemente del 10 al 40% en peso, lo más preferiblemente del 10 al 35% en peso, con base en el copolímero de bloque total, desde el punto de vista de la flexibilidad y las propiedades mecánicas del mismo.

El peso molecular promedio en peso del copolímero de bloque hidrogenado (A2) es preferiblemente de 30.000 a 300.000, más preferiblemente de 40.000 a 250.000, aún más preferiblemente de 50.000 a 200.000, más preferiblemente de 70.000 a 200.000, desde el punto de vista de las propiedades mecánicas y de moldeabilidad del mismo. En el presente documento, el peso molecular promedio en peso es un peso molecular promedio en peso determinado por medición de cromatografía de permeación de gel (GPC) y calculado en términos de poliestireno estándar.

El copolímero de bloque hidrogenado (A) en la invención es preferiblemente una mezcla que contiene un obtenido por hidrogenación de un copolímero dibloque representado por S-D tal como el copolímero de bloque hidrogenado (A1) y uno obtenido por hidrogenación de un copolímero de tribloques representado por S-D-S como el copolímero de bloque (A2) hidrogenado.

En el copolímero de bloque hidrogenado (A2), al menos una parte del mismo es preferiblemente un copolímero de bloque hidrogenado (A2') obtenido hidrogenando un copolímero de bloque representado por la fórmula (iv) que se muestra a continuación.



(en la fórmula anterior, S es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático, D2 es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado, en la cual la cantidad total de un contenido de enlaces 1,2 y un contenido de enlaces 3,4 es del 40% en moles o más, con base en el contenido total de formas de enlace completo del dieno conjugado, y m es un número entero de 1 a 5).

Cuando la unidad de compuesto de dieno conjugado en la que se incorpora la cantidad total de un contenido de enlaces 1,2 y un contenido de enlaces 3,4 es del 40% en moles o más, basada en el contenido total de formas de enlaces completos del dieno conjugado, la fuerza adhesiva de la composición de polímero termoplástico y el artículo moldeado a un metal aumenta más. La cantidad total de un contenido de enlaces 1,2 y un contenido de enlaces 3,4 es más preferiblemente del 50% en moles o más.

En el copolímero de bloque hidrogenado (A2), la relación de contenido del copolímero de bloque hidrogenado (A2') no está particularmente limitada, preferiblemente de 20 a 100% en peso, más preferiblemente de 40 a 100% en peso, y todavía más preferiblemente de 60 a 100% en peso.

Cuando el copolímero de bloque hidrogenado (A), que se puede usar en la invención, es una mezcla del copolímero de bloque hidrogenado (A1) que tiene al menos un valor máximo local de  $\tan \delta$  en un intervalo de -60 a -40°C y el copolímero de bloque hidrogenado (A2), la flexibilidad a baja temperatura puede ser impartida por (A1) y la excelente propiedad adhesiva en un amplio intervalo de temperatura puede ser impartida por la combinación de (A1) y (A2).

La relación en peso del copolímero de bloque hidrogenado (A1) al copolímero de bloque hidrogenado (A2) es de 20:80 a 99:1, preferiblemente de 20:80 a 70:30, más preferiblemente de 20:80 a 60:40, y aún más preferiblemente de 20:80 a 55:45.

El copolímero de bloque hidrogenado (A) es un producto de hidrogenación en el que una parte o la totalidad de los dobles enlaces insaturados del bloque de polímero (D) que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado se hidrogenan. Al hidrogenarse una parte o la totalidad de los dobles enlaces insaturados del bloque de polímero (D), se puede aumentar la resistencia al calor y la resistencia a la intemperie. La tasa de hidrogenación (tasa hidrogenada) del bloque de polímero (D) que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado es preferiblemente del 70% o más, más preferiblemente del 80% o más, y aún más preferiblemente del 85% o más. En la especificación, la velocidad de hidrogenación es un valor obtenido al medir un valor de yodo del copolímero de bloque antes y después de la reacción de hidrogenación.

(Método de producción de copolímero de bloque hidrogenado (A))

Un método de producción del copolímero de bloque hidrogenado (A) no está particularmente limitado y el copolímero de bloque hidrogenado (A) puede producirse proporcionando un copolímero de bloque no hidrogenado, por ejemplo, mediante un método de polimerización aniónica y luego sometiendo el copolímero de bloque no hidrogenado obtenido a una reacción de hidrogenación.

Un método de producción del copolímero de bloque no hidrogenado incluye específicamente, por ejemplo, (i) un método en el que el compuesto de vinilo aromático, el compuesto de dieno conjugado y el compuesto de vinilo aromático se polimerizan secuencialmente utilizando un compuesto de alquillitio como iniciador; (ii) un método en el que el compuesto de vinilo aromático y el compuesto de dieno conjugado se polimerizan secuencialmente utilizando un compuesto de alquillitio como iniciador, y luego el acoplamiento se realiza mediante la adición de un agente de acoplamiento; y (iii) un método en el que el compuesto de dieno conjugado y el compuesto de vinilo aromático se polimerizan secuencialmente usando un compuesto de dilitio como iniciador.

El compuesto de alquillitio para los métodos (i) y (ii) incluye, por ejemplo, metililitio, etililitio, n-butillitio, sec-butillitio, terc-butillitio y pentillitio. El agente de acoplamiento para el método (ii) incluye, por ejemplo, diclorometano, dibromometano,

dicloroetano, dibromoetano y dibromobenceno. El compuesto de dilítio para el método (iii) incluye, por ejemplo, naftalendilítio y dilítiohexilbenceno.

5 Las cantidades del iniciador, por ejemplo, el compuesto de alquillítio o el compuesto de dilítio, y el agente de acoplamiento utilizado se deciden de acuerdo con el peso molecular promedio en peso deseado del copolímero de bloque hidrogenado (A). El iniciador, por ejemplo, el compuesto de alquillítio o el compuesto de dilítio se usa normalmente de 0,01 a 0,2 partes en peso, con base en 100 partes en peso del total del compuesto de vinilo aromático y el compuesto de dieno conjugado utilizado en el método de polimerización aniónica. En el método (ii), el agente de acoplamiento se usa normalmente de 0,001 a 0,8 partes en peso en base a 100 partes en peso del total del compuesto de vinilo aromático y el compuesto de dieno conjugado utilizado en el método de polimerización aniónica.

10 La polimerización aniónica se realiza preferiblemente en presencia de un disolvente. El disolvente no está particularmente limitado en la medida en que es inerte para el iniciador y no afecta negativamente a la polimerización, e incluye, por ejemplo, un hidrocarburo alifático saturado, por ejemplo, hexano, heptano, octano o decano; un hidrocarburo alicíclico, por ejemplo, ciclopentano, ciclohexano o ciclooctano; y un hidrocarburo aromático, por ejemplo, tolueno, benceno o xileno. La polimerización se realiza preferiblemente de 0 a 80°C durante 0,5 a 50 horas en  
15 cualquiera de los métodos de polimerización descritos anteriormente.

El contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 en el copolímero de bloque no hidrogenado se puede aumentar agregando un ácido-base orgánico de Lewis en la polimerización aniónica, y el contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 1,2 y el contenido de enlaces 3,4 se puede controlar de acuerdo con la cantidad de adición del ácido-base orgánico de Lewis.

20 El ácido-base orgánico de Lewis incluye, por ejemplo, un éster, por ejemplo, acetato de etilo; una amina, por ejemplo, trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA) o N-metilmorfolina; un compuesto aromático heterocíclico que contiene nitrógeno, por ejemplo, piridina; una amida, por ejemplo, dimetilacetamida; un éter, por ejemplo, dimetil éter, dietil éter, tetrahidrofurano (THF) o dioxano; un glicol éter, por ejemplo, etilenglicol dimetil éter o dietilenglicol dimetil éter; un sulfóxido, por ejemplo, dimetilsulfóxido; y una cetona, por ejemplo, acetona o metil etil cetona.

25 El copolímero de bloque no hidrogenado se puede aislar después de la polimerización de acuerdo con el método descrito anteriormente, vertiendo el copolímero de bloque contenido en la solución de reacción en un disolvente pobre al copolímero de bloque, por ejemplo, metanol, solidificando así el copolímero de bloque o vertiendo la solución de reacción en agua caliente junto con vapor de agua para eliminar azeotrópicamente el disolvente (extracción con vapor) y luego secar.

30 La reacción de hidrogenación se puede realizar permitiendo que el copolímero de bloque no hidrogenado reaccione con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación, usando una solución del copolímero de bloque no hidrogenado disuelto en un disolvente inerte para la reacción y el catalizador de hidrogenación o utilizando la solución de reacción descrita anteriormente sin aislar el copolímero de bloque no hidrogenado.

35 El catalizador de hidrogenación incluye, por ejemplo, níquel Raney; un catalizador heterogéneo compuesto de un metal, por ejemplo, Pt, Pd, Ru, Rh o Ni, soportado en un soporte, por ejemplo, carbono, alúmina o tierra de diatomeas; y un catalizador de Ziegler compuesto de una combinación de un compuesto de metal de transición con un compuesto de alquilaluminio, un compuesto de alquillítio o similares; y un catalizador de metaloceno.

40 La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo normalmente bajo las condiciones de una presión de hidrógeno de 0,1 a 20 MPa, una temperatura de reacción de 20 a 250°C y un tiempo de reacción de 0,1 a 100 horas. De acuerdo con el método, el copolímero de bloque hidrogenado, es decir, el copolímero de bloque hidrogenado (A) se puede aislar vertiendo la solución de reacción de hidrogenación en un disolvente pobre, por ejemplo, metanol, para solidificar o vertiendo la solución de reacción de hidrogenación en agua caliente junto con vapor para eliminar azeotrópicamente el disolvente (decapado con vapor) y luego secar.

(Resina a base de polipropileno que contiene un grupo polar (B))

45 La composición de polímero termoplástico contiene de 10 a 100 partes en peso de una resina basada en polipropileno que contiene un grupo polar (B) basada en 100 partes en peso del copolímero de bloque hidrogenado (A).

50 El grupo polar de la resina basada en polipropileno que contiene un grupo polar (B) incluye, por ejemplo, un grupo (met) acrililoxi; un grupo hidroxilo, un grupo amido; un átomo de halógeno, por ejemplo, un átomo de cloro; un grupo carboxilo, un grupo anhídrido de ácido. El método de producción de la resina a base de polipropileno que contiene un grupo polar (B) no está particularmente limitado, y se puede obtener realizando una polimerización aleatoria, una polimerización en bloque o una polimerización por injerto de propileno (además,  $\alpha$ -olefina, si se desea) y un monómero copolimerizable que contiene un grupo polar de acuerdo con un método conocido. Entre ellos, se prefiere un copolímero aleatorio o un copolímero de injerto, y un copolímero de injerto es más preferido. Además, la resina a base de polipropileno que contiene un grupo polar (B) se puede obtener sometiendo una resina a base de polipropileno a  
55 una reacción de modificación, por ejemplo, oxidación o cloración, de acuerdo con un método conocido.

La  $\alpha$ -olefina descrita anteriormente incluye, por ejemplo, etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno y ciclohexeno. La relación de la unidad derivada de la  $\alpha$ -olefina distinta del propileno con respecto a las unidades estructurales totales incluidas en la resina basada en polipropileno que contiene un grupo polar (B) es preferiblemente de 0 a 45% en moles, más preferiblemente de 0 a 35% en moles, y aún más preferiblemente de 0 a 25% en moles.

El monómero copolimerizable que contiene un grupo polar incluye, por ejemplo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, óxido de etileno, óxido de propileno, acrilamida, un ácido carboxílico insaturado, un éster del mismo y un anhídrido del mismo. Entre ellos, se prefiere un ácido carboxílico insaturado, un éster del mismo o un anhídrido del mismo. El ácido carboxílico insaturado, el éster del mismo y el anhídrido del mismo incluyen, por ejemplo, un ácido (met)acrílico, un éster (met)acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido húmico y anhídrido húmico. Entre ellos, el anhídrido maleico es el más preferido. Los monómeros copolimerizables que contienen grupos polares pueden usarse de un solo tipo o pueden combinarse con dos o más tipos.

Como la resina a base de polipropileno que contiene un grupo polar (B), se prefiere el polipropileno que contiene un grupo carboxilo como grupo polar, es decir, una resina a base de polipropileno modificada con ácido carboxílico es preferible, una resina a base de polipropileno modificada con ácido maleico o una resina a base de polipropileno modificada con anhídrido maleico es la más preferida, desde el punto de vista de la compatibilidad con la resina de polivinil acetato (C) descrita a continuación.

El éster (met)acrílico, que se ejemplifica como el monómero copolimerizable que contiene un grupo polar, incluye específicamente, por ejemplo, un acrilato de alquilo, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de isohexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de isooctilo o acrilato de 2-etilhexilo; y un metacrilato de alquilo, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de isohexilo, metacrilato de n-octilo, metacrilato de isooctilo, o metacrilato de 2-etilhexilo. Los ésteres (met)acrílicos pueden usarse de un solo tipo o pueden combinarse con dos o más tipos.

El grupo polar contenido en la resina basada en polipropileno que contiene un grupo polar (B) puede tratarse posteriormente después de la polimerización. Por ejemplo, el grupo ácido (met)acrílico o el grupo carboxilo se puede neutralizar con un ion metálico para convertirlo en un ionómero o se puede esterificar con metanol o etanol. Además, por ejemplo, se puede realizar la hidrólisis del acetato de vinilo.

El índice de fluidez (MFR) de la resina a base de polipropileno que contiene un grupo polar (B) en condiciones de 230°C y una carga de 2,16 kg (21,18 N) es preferiblemente de 0,1 a 100 g/10 minutos, más preferiblemente de 1 a 100 g/10 minutos, aún más preferiblemente de 1 a 50 g/10 minutos, aún más preferiblemente de 1 a 30 g/10 minutos, particularmente preferiblemente de 1 a 20 g/10 minutos, y lo más preferiblemente de 1 a 15 g/10 minutos. Cuando el MFR de la resina a base de polipropileno que contiene un grupo polar (B) en las condiciones descritas anteriormente es de 0,1 g/10 minutos o más, se obtiene una buena resistencia de adhesión a un metal y una cerámica a una temperatura de calentamiento de 190°C o inferior. Por otro lado, cuando el MFR es de 100 g/10 minutos o menos, la resina basada en polipropileno que contiene un grupo polar (B) está fácilmente disponible y exhibe fácilmente las propiedades mecánicas.

El punto de fusión de la resina basada en polipropileno que contiene un grupo polar (B) es preferiblemente de 100°C o más, más preferiblemente de 110 a 170°C, aún más preferiblemente de 120 a 150°C, lo más preferiblemente de 130 a 140°C, desde el punto de vista de la resistencia a la fluencia térmica y las propiedades adhesivas.

La relación de la unidad estructural que contiene el grupo polar incluida en la resina basada en polipropileno que contiene el grupo polar (B) con respecto a las unidades estructurales totales incluidas en la resina basada en polipropileno que contiene el grupo polar (B) es preferiblemente de 0,01 hasta un 10% en peso, más preferiblemente de un 0,1 a un 10% en peso, todavía más preferiblemente de un 0,1 a un 3% en peso, y en particular de un 0,1 a un 2% en peso. Cuando la relación de la unidad estructural que contiene el grupo polar está en el intervalo, la afinidad y la compatibilidad con el copolímero de bloque hidrogenado (A) son buenas, las propiedades mecánicas de la composición del polímero termoplástico se vuelven buenas y se obtiene una buena resistencia de adhesión a un metal y una cerámica a una temperatura de calentamiento de 190°C o inferior. Para controlar de manera óptima la proporción de la unidad estructural que contiene el grupo polar, la resina con base de polipropileno que incluye la unidad estructural que contiene el grupo polar en alta concentración puede diluirse con una resina a base de polipropileno que no incluya la unidad estructural que contiene el grupo polar.

La composición de polímero termoplástico contiene de 10 a 100 partes en peso de la resina basada en polipropileno que contiene un grupo polar (B) basada en 100 partes en peso del copolímero de bloque hidrogenado (A). Cuando la resina a base de polipropileno que contiene un grupo polar (B) tiene menos de 10 partes en peso, un artículo moldeado compuesto por la composición de polímero termoplástico es difícil de adherir a un metal y una cerámica a 190°C o menos, y en el caso de que el cuerpo adhesivo obtenido esté expuesto a una temperatura ambiente de 60°C o más, la fuerza adhesiva se vuelve prácticamente insuficiente y, por lo tanto, es probable que se produzca descamación. Por otro lado, cuando la resina a base de polipropileno que contiene un grupo polar (B) tiene más de 100 partes en peso,

la composición de polímero termoplástico se vuelve dura, por lo que es difícil que exhiba flexibilidad y propiedades mecánicas, aunque se obtiene una propiedad adhesiva suficiente.

5 El contenido del copolímero a base de propileno que contiene grupos polares (B) es preferiblemente de 15 partes en peso o más, más preferiblemente de 20 partes en peso o más, y preferiblemente de 70 partes en peso o menos, más preferiblemente de 60 partes en peso o menos, particularmente preferiblemente 30 partes en peso o menos, con base en 100 partes en peso del copolímero de bloque hidrogenado (A).

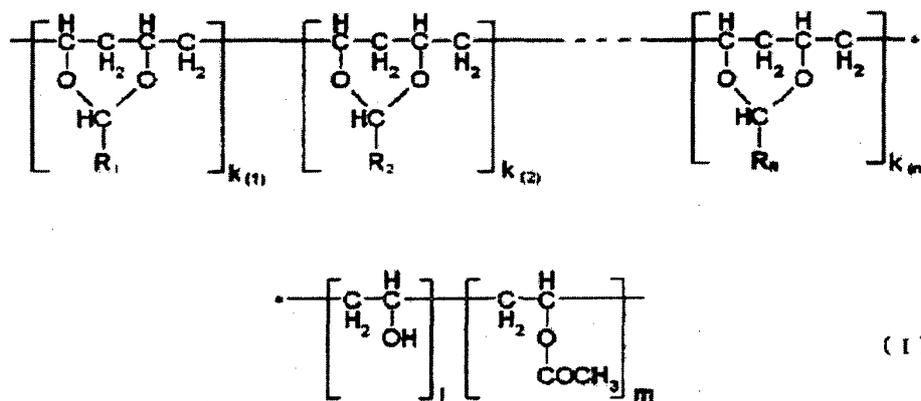
10 A partir de lo anterior, el contenido del grupo polar que contiene copolímero a base de polipropileno (B) es preferiblemente de 15 a 70 partes en peso, más preferiblemente de 15 a 60 partes en peso, aún más preferiblemente de 20 a 60 partes en peso, particularmente preferiblemente de 20 a 30 partes en peso, con base en 100 partes en peso del copolímero de bloque hidrogenado (A).

(Resina de polivinil acetal (C))

Se prefiere que la composición de polímero termoplástico contenga además de 10 a 100 partes en peso de una resina de polivinil acetal (C). El contenido de la misma es más preferiblemente de 10 a 50 partes en peso, y aún más preferiblemente de 15 a 30 partes en peso.

15 La resina de polivinil acetal (C) se dispersa como una fase dispersa (isla) en una fase continua (mar) del copolímero de bloque hidrogenado (A) en la composición de polímero termoplástico. Cuando la composición de polímero termoplástico contiene 10 partes en peso o más de la resina de polivinil acetal (C), la fuerza adhesiva a una cerámica, en particular, a un vidrio, se puede lograr inmediatamente después de la adhesión. Además, cuando la composición de polímero termoplástico contiene 100 partes en peso o menos de la resina de polivinil acetal (C), se pueden obtener  
20 buenas propiedades mecánicas y de flexibilidad.

La resina de polivinil acetal (C) normalmente tiene una unidad de repetición representada por la fórmula (I) que se muestra a continuación.



25 En la fórmula (I) anterior, n representa varios tipos de aldehídos utilizados en la reacción de acetalización; cada uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, ... y R<sub>n</sub> representa un residuo alquilo en un aldehído usado en una reacción de acetalización o un átomo de hidrógeno; cada uno de k<sub>(1)</sub>, k<sub>(2)</sub>, ... y k<sub>(n)</sub> representa la proporción (relación molar) de la unidad constitucional en [ ]; 1 representa una proporción (proporción molar) de unidad de alcohol vinílico; y m representa una proporción (proporción molar) de unidad de acetato de vinilo; siempre que k<sub>(1)</sub> + k<sub>(2)</sub> + ... + k<sub>(n)</sub> + l + m = 1, y cualquiera de k<sub>(1)</sub>, k<sub>(2)</sub>, ..., k<sub>(n)</sub>, 1 y m puede ser cero.

30 Las unidades de repetición no están particularmente limitadas en la secuencia de disposición descrita anteriormente, y pueden estar dispuestas aleatoriamente, pueden estar dispuestas en forma de bloque o pueden estar dispuestas en forma cónica.

La resina de polivinil acetal (C) es preferiblemente una resina de polivinil butiral.

(Método de producción de resina de polivinil acetal (C))

35 La resina de polivinil acetal (C) se puede obtener, por ejemplo, permitiendo reaccionar alcohol polivinílico con un aldehído.

40 El grado de polimerización promedio del alcohol polivinílico usado en la producción de la resina de polivinil acetal (C) es preferiblemente de 100 a 4.000, más preferiblemente de 100 a 3.000, aún más preferiblemente de 150 a 2.000, y de manera particularmente preferible de 200 a 1.500. Cuando el grado de polimerización promedio del alcohol polivinílico es de 100 o más, la resina de polivinil acetal se produce fácilmente y tiene una buena propiedad de manipulación. Cuando el grado de polimerización promedio del alcohol polivinílico es de 4.000 o menos, la viscosidad

en estado fundido de la resina de polivinil acetal (C) no es excesivamente alta durante el amasado en estado fundido, lo que facilita la producción de la composición de polímero termoplástico.

5 El grado de polimerización promedio del alcohol polivinílico al que se hace referencia aquí es un valor medido de acuerdo con el método de JIS K 6726. Específicamente, el valor determinado a partir de la viscosidad intrínseca medida en agua a 30°C después de la resaponificación de alcohol polivinílico y purificación.

10 El método de producción del alcohol polivinílico no está particularmente limitado y, por ejemplo, puede usarse el alcohol polivinílico que se produce por saponificación de acetato de polivinilo con un álcali, un ácido, amoníaco acuoso o similares. Además, se puede usar un producto disponible comercialmente. El producto disponible comercialmente incluye, por ejemplo, la serie "Kuraray Poval" producida por Kuraray Co., Ltd. El alcohol polivinílico puede estar completamente saponificado o parcialmente saponificado. El grado de saponificación es preferiblemente del 80% en moles o más, más preferiblemente del 90% en moles o más, y aún más preferiblemente del 95% en moles o más.

15 Además, como alcohol polivinílico, se puede usar un copolímero de alcohol vinílico y un monómero copolimerizable con alcohol vinílico, por ejemplo, un copolímero de etileno-alcohol vinílico o un copolímero de etileno-alcohol vinílico parcialmente saponificado. Además, también se puede usar un alcohol polivinílico modificado en el que se introduce parcialmente un ácido carboxílico o similar. Los alcoholes polivinílicos pueden usarse de un solo tipo o pueden usarse en una combinación de dos o más tipos.

20 El aldehído usado para la producción de la resina de polivinil acetal (C) no está particularmente limitado. El aldehído incluye, por ejemplo, formaldehído (incluido el paraformaldehído), acetaldehído (incluido el paraacetaldehído), propionaldehído, n-butilaldehído, isobutilaldehído, pentanal, hexanal, heptanal, n-octanal, 2-etilhexil aldehído, ciclohexanocarbaldehído, furfural, glioxal, glutaraldehído, benzaldehído, 2-metilbenzaldehído, 3-metilbenzaldehído, 4-metilbenzaldehído, p-hidroxibenzaldehído, m-hidroxibenzaldehído, fenilacetaldehído y β-fenilpropionaldehído. Los aldehídos se pueden usar de un solo tipo o se pueden usar en combinación de dos o más tipos. De los aldehídos, se prefiere el butilaldehído y el n-butilaldehído es más preferido desde el punto de vista de la facilidad de producción.

25 La resina de polivinil acetal (C) obtenida mediante la acetalización usando n-butilaldehído se denomina particularmente polivinil butiral (PVB).

En la invención, el contenido de unidad butiral en unidades de acetal (véase la siguiente fórmula) presente en la resina de polivinil acetal (C) es preferiblemente de 0,8 o más, más preferiblemente de 0,9 o más, aún más preferiblemente de 0,95 o más, y de manera particularmente preferible sustancialmente 1.

30 Específicamente en la fórmula estructural de la resina de polivinil acetal (C) representada por la fórmula (I) en la que solo R<sub>1</sub> representa n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, el contenido se representa preferiblemente por la fórmula:  $0,8 \leq k_{(1)}/(k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)})$ .

35 El grado de acetalización de la resina de polivinil acetal (C) utilizada en la invención es preferiblemente de 55 a 88% en moles. La resina de polivinil acetal (C) que tiene un grado de acetalización del 55% en moles o más tiene un bajo costo de producción y está fácilmente disponible, y tiene una buena capacidad de procesamiento en estado fundido. La resina de polivinil acetal (C) que tiene un grado de acetalización del 88% en moles o menos se produce de manera muy sencilla y económica, ya que no toma mucho tiempo la reacción de acetalización en la producción.

40 El grado de acetalización de la resina de polivinil acetal (C) es más preferiblemente de 60 a 88% en moles, todavía más preferiblemente de 70 a 88% en moles, y particularmente de 75 a 85% en moles. A medida que disminuye el grado de acetalización de la resina de polivinil acetal (C), aumenta el contenido del grupo hidroxilo incluido en la resina de polivinil acetal (C), lo que es ventajoso en vista de la propiedad adhesiva a una cerámica, un metal y una resina sintética. Sin embargo, al establecer el grado de acetalización en el intervalo descrito anteriormente, la afinidad y la compatibilidad con el copolímero de bloque hidrogenado (A) son buenas, las propiedades mecánicas de la composición del polímero termoplástico son excelentes, y la resistencia de adhesión a una cerámica, un metal y una resina sintética es alta.

45 El grado de acetalización (% en moles) de la resina de polivinil acetal (C) se define por la fórmula que se muestra a continuación:

$$\text{Grado de acetalización (\% en moles)} = \{k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}\} \times 2 / \{k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}\} \times 2 + 1 + m\} \times 100$$

(en la fórmula anterior, n, k<sub>(1)</sub>, k<sub>(2)</sub>, ..., k<sub>(n)</sub>, 1 y m tienen los mismos significados que se han definido anteriormente, respectivamente).

50 El grado de acetalización de la resina de polivinil acetal (C) se puede determinar de acuerdo con el método descrito en JIS K 6728 (1977). Específicamente, la relación en peso (l<sub>0</sub>) de la unidad de alcohol vinílico y la relación en peso (m<sub>0</sub>) de la unidad de acetato de vinilo se determinan por titulación y la relación en peso (k<sub>0</sub>) de la unidad de vinil acetal se calcula a partir de la fórmula:  $k_0 = 1 - l_0 - m_0$ . Luego, la relación molar 1 de la unidad de alcohol vinílico se calcula a partir de la fórmula:  $[l = (l_0/44,1)/(l_0/44,1 + m_0/86,1 + 2k_0/Mw(\text{acetato}))]$ , y la relación molar m de la unidad de acetato de vinilo se calcula a partir de la fórmula:  $[m = (m_0/86,1)/(l_0/44,1 + m_0/86,1 + k_0/Mw(\text{acetato}))]$ , y la relación molar de la unidad de vinil acetal ( $k = k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}$ ) se calcula a partir de la fórmula:  $k = 1 - l - m$ . En las fórmulas anteriores,

55

Mw (acetal) es un peso molecular de una sola unidad de vinil acetal y, por ejemplo, en el caso de polivinil butiral, Mw (acetal) es Mw (butiral) = 142,2. Por lo tanto, el grado de acetalización (% en moles) se puede calcular a partir de la fórmula:  $\{ k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)} \} \times 2 / \{ k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)} \} \times 2 + 1 + m \} \times 100$ .

5 El grado de acetalización de la resina de polivinil acetal (C) también puede determinarse disolviendo la resina de polivinil acetal (C) en un disolvente deuterado apropiado, por ejemplo, dimetilsulfóxido deuterado y midiendo RMN de <sup>1</sup>H o RMN de <sup>13</sup>C de la solución.

En la resina de polivinil acetal (C), la unidad de alcohol vinílico contiene preferiblemente de 12 a 45% en moles ( $0,12 \leq l \leq 0,45$ ), más preferiblemente de 12 a 40% en moles ( $0,12 \leq l \leq 0,40$ ), y el contenido de la unidad de acetato de vinilo es preferiblemente de 0 a 5% en moles ( $0 \leq m \leq 0,05$ ), más preferiblemente de 0 a 3% en moles ( $0 \leq m \leq 0,03$ ).

10 La reacción (reacción de acetalización) entre el alcohol polivinílico y el aldehído se puede realizar por un método conocido. Por ejemplo, un método con disolvente acuoso en el que una solución acuosa de alcohol polivinílico y un aldehído se someten a una reacción de acetalización en presencia de un catalizador ácido para depositar partículas de la resina de polivinil acetal (C); o un método con disolvente en el cual el alcohol polivinílico se dispersa en un disolvente orgánico, se somete a una reacción de acetalización con un aldehído en presencia de un catalizador ácido,  
15 y luego, por ejemplo, un disolvente pobre a la resina de acetileno de polivinilo (C), por ejemplo, agua, se agrega a la mezcla de reacción resultante para depositar la resina de polivinil acetal (C).

El catalizador ácido no está particularmente limitado e incluye, por ejemplo, un ácido orgánico, por ejemplo, ácido acético o ácido p-toluensulfónico; un ácido inorgánico, por ejemplo, ácido nítrico, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico; gas, que muestra la acidez cuando se prepara una solución acuosa, por ejemplo, dióxido de carbono; y un catalizador ácido sólido, por ejemplo, una resina de intercambio catiónico o un óxido metálico.  
20

La suspensión formada en el método con disolvente acuoso, el método con disolvente o similar exhibe normalmente la acidez debida al catalizador ácido. El método para eliminar el catalizador ácido incluye, por ejemplo, un método en el que se repite el lavado con agua de la suspensión para ajustar el pH preferiblemente de 5 a 9, más preferiblemente de 6 a 9, y aún más preferiblemente de 6 a 8; un método en el que se agrega un agente neutralizante a la suspensión para ajustar el pH a preferiblemente de 5 a 9, más preferiblemente de 6 a 9, y aún más preferiblemente de 6 a 8; y un método para añadir un óxido de alquileo o similar a la suspensión.  
25

El compuesto utilizado para ajustar el pH incluye, por ejemplo, un hidróxido de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio; un acetato de metal alcalino, por ejemplo, acetato de sodio; un carbonato de metal alcalino, por ejemplo, carbonato de sodio o carbonato de potasio; un hidrogenocarbonato de metal alcalino, por ejemplo, hidrogenocarbonato de sodio; y amoníaco o solución acuosa de amoníaco. El óxido de alquileo incluye, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno y un glicidil éter, por ejemplo, etilenglicol diglicidil éter.  
30

A continuación, se eliminan la sal formada por neutralización, el residuo de reacción de aldehído y similares.

El método para la eliminación no está particularmente limitado y, por ejemplo, normalmente se usa un método para repetir la deshidratación y el lavado con agua. La resina de polivinil acetal que contiene agua (C) después de eliminar el residuo y similares se seca, si se desea, y luego, si se desea, se transforma en forma de polvo, en forma de gránulos o en forma de pellas.  
35

La resina de polivinil acetal (C) utilizada en la invención se desairea preferiblemente a presión reducida para reducir el contenido del residuo de reacción de aldehído y agua cuando se procesa en forma de polvo, la forma de gránulo o la forma de pellas.

40 Resina adherente

La composición de polímero termoplástico puede contener además una resina adherente, si se desea. Al incorporar la resina adherente, la moldeabilidad aumenta más mientras se mantiene la característica adhesiva.

La resina adherente incluye, por ejemplo, una resina de hidrocarburo alifática insaturada, una resina de hidrocarburo alifática saturada, una resina de hidrocarburo alicíclica insaturada, una resina de hidrocarburo alicíclica saturada, una resina de hidrocarburo aromática, una resina de hidrocarburo aromática hidrogenada, una resina de éster de colofonia, una resina de éster de colofonia hidrogenada, una resina de fenol terpeno, una resina de fenol terpeno hidrogenada, una resina de terpeno, una resina de terpeno hidrogenada, una resina de terpeno modificada con hidrocarburo aromático, una resina de cumarona-indeno, una resina de fenol y una resina de xileno. Las resinas adherentes pueden usarse de un solo tipo o pueden combinarse con dos o más tipos. Entre ellas, se prefiere una resina hidrocarbonada saturada alifática, una resina hidrocarbonada saturada alicíclica, una resina hidrocarbonada aromática hidrogenada o una resina de terpeno hidrogenada, y se prefiere aún más una resina hidrocarbonada aromática hidrogenada o una resina de terpeno hidrogenada.  
45  
50

El punto de reblandecimiento de la resina adherente es preferiblemente de 50 a 200°C, más preferiblemente de 60 a 180°C, y aún más preferiblemente de 80 a 160°C. Cuando el punto de reblandecimiento es de 50°C o más, se puede

mantener la característica adhesiva a la temperatura ambiente. Por otro lado, cuando el punto de reblandecimiento es de 200°C o menos, puede mantenerse la característica adhesiva a la temperatura de tratamiento térmico.

El punto de reblandecimiento referido aquí es un valor medido de acuerdo con la norma ASTM28-67.

5 En el caso de que la resina adherente se incorpore a la composición de polímero termoplástico de la invención, el contenido de la misma es preferiblemente de 1 a 100 partes en peso, más preferiblemente de 5 a 70 partes en peso, aún más preferiblemente de 5 a 50 partes en peso, particularmente preferiblemente de 10 a 45 partes en peso, con base en 100 partes en peso del copolímero de bloque hidrogenado (A). Cuando el contenido de la resina adherente es de 100 partes en peso o menos en base a 100 partes en peso del copolímero de bloque hidrogenado (A), la composición del polímero termoplástico no se endurece, y la flexibilidad y las propiedades mecánicas se exhiben fácilmente.

#### Reblandecedor

La composición de polímero termoplástico para uso en la invención puede contener un reblandecedor, si se desea. El reblandecedor incluye, por ejemplo, un reblandecedor que normalmente se utiliza para caucho o plástico.

15 El reblandecedor incluye, por ejemplo, un aceite de proceso parafínico, nafténico o aromático; un derivado de ácido ftálico, por ejemplo, ftalato de dioctilo o ftalato de dibutilo; aceite blanco, aceite mineral, un oligómero de etileno y  $\alpha$ -olefina, cera de parafina, parafina líquida, polibuteno, un polibuteno de bajo peso molecular y un poliisopreno de bajo peso molecular. Entre ellos, se prefiere el aceite de proceso, y el aceite de proceso parafínico es el más preferido.

20 Además, un reblandecedor conocido, que normalmente se usa en combinación con la resina de polivinil acetal (C), por ejemplo, un plastificante de éster de ácido orgánico, por ejemplo, un éster de ácido orgánico monobásico o un éster de ácido orgánico polibásico; y también se usa un plastificante de ácido fosfórico, por ejemplo, un fosfato orgánico o un fosfito orgánico.

25 El éster monobásico de ácido orgánico incluye, por ejemplo, un éster glicólico representado por dicaproato de trietilenglicol, di-2-etilbutirato de trietilenglicol, di-n-octilato de trietilenglicol o di-2-etilhexilato de trietilenglicol, que se obtiene mediante una reacción entre un glicol, por ejemplo, trietilenglicol, tetraetilenglicol o tripropilenglicol y un ácido orgánico monobásico, por ejemplo, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido caproico, ácido 2-etilbutírico, ácido heptílico, ácido n-octílico, ácido 2-etilhexílico, ácido pelargónico (ácido n-nonílico) o ácido decílico.

El éster de ácido orgánico polibásico incluye, por ejemplo, un éster entre un ácido orgánico polibásico, por ejemplo, ácido adípico, ácido sebácico o ácido azelaico, y un alcohol, como se representa por sebacato de dibutilo, azelato de dioctilo o adipato de dibutilcarbitol.

30 El fosfato orgánico incluye, por ejemplo, fosfato de tributoxietilo, fosfato de isodecilfenilo y fosfato de triisopropilo.

Los reblandecedores pueden usarse de un solo tipo o pueden combinarse con dos o más tipos.

35 En el caso de que el plastificante se incorpore a la composición de polímero termoplástico de la invención, desde el punto de vista de flexibilidad, moldeabilidad y propiedad adhesiva, su contenido es preferiblemente de 0,1 a 300 partes en peso, aún más preferiblemente de 10 a 200 partes en peso, más preferiblemente de 1 a 200 partes en peso, todavía más preferiblemente de 50 a 200 partes en peso, en particular preferiblemente de 50 a 150 partes en peso, con base en 100 partes en peso del copolímero de bloque hidrogenado (A).

#### Otro componente opcional

40 La composición de polímero termoplástico de la invención puede contener, si se desea, otro polímero termoplástico, por ejemplo, un polímero olefínico que no contiene un grupo polar, un polímero estirénico, un polímero de éter de polifenileno o polietilenglicol u otro elastómero termoplástico, por ejemplo, un elastómero termoplástico olefínico, un elastómero termoplástico de uretano, un elastómero termoplástico de poliamida o un elastómero termoplástico acrílico, en la medida en que el efecto de la invención no se vea gravemente afectado. El polímero olefínico incluye, por ejemplo, polietileno, polipropileno, polibuteno y un copolímero de bloque o copolímero aleatorio de propileno con otra  $\alpha$ -olefina, por ejemplo, etileno o 1-buteno.

45 En el caso de que el otro polímero termoplástico se incorpore a la composición de polímero termoplástico, su contenido es preferiblemente de 100 partes en peso o menos, más preferiblemente de 50 partes en peso o menos, aún más preferiblemente de 20 partes en peso o menos, aún más preferiblemente 10 partes en peso o menos, particularmente preferiblemente 5 partes en peso o menos, con base en 100 partes en peso del copolímero de bloque hidrogenado (A).

50 La composición de polímero termoplástico de la invención puede contener, si se desea, una carga inorgánica. La carga inorgánica es útil en la mejora de las propiedades físicas, por ejemplo, la resistencia al calor o la resistencia a la intemperie de la composición de polímero termoplástico, el ajuste en la dureza, la mejora en la eficiencia económica como un extensor y similares. La carga inorgánica no está particularmente limitada e incluye, por ejemplo, carbonato de calcio, talco, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, mica, arcilla, ácido silícico natural, ácido silícico sintético,

óxido de titanio, negro de carbono, sulfato de bario, globo de vidrio y fibra de vidrio. Los rellenos inorgánicos se pueden usar de un solo tipo o se pueden usar en combinación de dos o más tipos.

5 En el caso de que la carga inorgánica se incorpore a la composición de polímero termoplástico, su contenido está preferiblemente un intervalo en el que la flexibilidad de la composición de polímero termoplástico no se ve afectada, y en general, el contenido es preferiblemente de 100 partes en peso o menos, más preferiblemente 70 partes en peso o menos, aún más preferiblemente 30 partes en peso o menos, particularmente preferiblemente 10 partes en peso o menos, con base en 100 partes en peso del copolímero de bloque hidrogenado (A).

10 La composición de polímero termoplástico de la presente invención puede contener, si se desea, un antioxidante, un lubricante, un estabilizante de luz, un auxiliar de procesamiento, un agente colorante, por ejemplo, un pigmento o un tinte, un retardante de llama, un agente antiestático, un agente de matización, un agente antibloqueo, y un agente absorbente de rayos ultravioleta, un agente de liberación, un agente espumante, un agente antibacteriano, un agente contra el moho y un perfume, en un intervalo en el que el efecto de la invención no se ve afectado.

15 El antioxidante incluye, por ejemplo, antioxidantes de tipo fenol impedido, de tipo fósforo, tipo lactona y tipo hidroxilo. Entre ellos, se prefiere un antioxidante de tipo fenol impedido. En el caso de que el antioxidante se incorpore a la composición de polímero termoplástico, su contenido está preferiblemente en un intervalo en el que no se produce la coloración cuando la composición de polímero termoplástico obtenida se amasa en estado fundido, y el contenido es preferiblemente de 0,1 a 5 partes en peso con base en 100 partes en peso de copolímero de bloque hidrogenado (A).

20 El método de preparación de la composición de polímero termoplástico de la invención no está particularmente limitado, y la composición puede prepararse mediante cualquier método en la medida en que sea un método en el que los componentes descritos anteriormente puedan mezclarse uniformemente. Normalmente, se utiliza un método de amasado en estado fundido. El amasado en estado fundido se puede realizar utilizando un aparato de amasado en estado fundido, por ejemplo, una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de doble tornillo, un amasador, un mezclador de lotes, un rodillo o un mezclador Banbury. Normalmente, la composición de polímero termoplástico se puede obtener realizando el amasado en estado fundido, preferiblemente a 170 a 270°C.

25 La composición de polímero termoplástico obtenida de este modo tiene una dureza de acuerdo con JIS K 6253, método de JIS-A (en lo sucesivo, a veces denominado "dureza A") de preferiblemente 90 o menos, más preferiblemente de 30 a 90, y aún más preferiblemente de 35 a 85. Cuando la dureza A está en el intervalo, en el caso de que la composición de polímero termoplástico se moldee para formar un artículo moldeado, se exhiben fácilmente las propiedades de flexibilidad, elasticidad y mecánicas, y la excelente propiedad adhesiva de una resina sintética, en particular, se puede obtener una resina que contiene una carga inorgánica (fibra de vidrio o similar), una cerámica y un metal, de modo que se puede usar preferiblemente como una composición de polímero termoplástico.

30 El índice de fluidez (MFR) de la composición de polímero termoplástico medido por el método de acuerdo con JIS K 7210 bajo las condiciones de 230°C y una carga de 2,16 kg (21,18 N) está en un intervalo preferiblemente de 0,1 a 100 g/10 minutos, más preferiblemente de 0,1 a 20 g/10 minutos, y aún más preferiblemente de 0,5 a 10 g/10 minutos. Cuando el MFR está en el intervalo, la producción de artículos moldeados es fácil.

#### Artículo moldeado

35 La composición de polímero termoplástico de la invención se puede someter a moldeo por fusión en caliente y al proceso de calentamiento, y se puede moldear o procesar por un método de moldeo arbitrario, por ejemplo, un método de moldeo por inyección, un método de moldeo por extrusión, un método de moldeo por soplado, un método de moldeo por calandrado o un método de moldeo por fundición. El artículo moldeado obtenido de este modo utilizando la composición de polímero termoplástico de la invención incluye un producto de forma arbitraria, por ejemplo, en forma de película, en forma de lámina, en forma de tubo o en forma tridimensional. Cuando se usa la composición de polímero termoplástico de la invención, puede obtenerse el artículo moldeado, que es excelente en una variedad de características, por ejemplo, varias resistencias al impacto, por ejemplo, resistencia al impacto en el plano a baja temperatura o resistencia al impacto de la bola descendente, o flexibilidad.

45 Además, la composición de polímero termoplástico de la invención se puede mezclar con otro material. El otro material incluye, por ejemplo, una variedad de resinas termoplásticas distintas de la composición de polímero termoplástico de la invención o su composición (resina sintética), una resina termoestable, papel, un paño, un metal, madera y una cerámica. En particular, dado que la composición de polímero termoplástico de la invención se puede adherir de manera conveniente y firme a una cerámica, un metal, una resina sintética o similares sin realizar un tratamiento de imprimación, se puede usar adecuadamente como el artículo moldeado en el que la composición de polímero termoplástico de la invención se adhiere a dicho material. El artículo moldeado puede ser aquel en el que se adhieren dos o más adherentes, e incluir específicamente aquel en el que se adhieren cerámicas entre sí, aquel en el que se adhieren metales entre sí, aquel en el que se adhieren resinas sintéticas, y aquel en el que cualquiera de los dos materiales diferentes se adhieren entre sí. El artículo moldeado, que se adhiere utilizando la composición de polímero termoplástico de la invención, puede absorber diversos impactos debido a la flexibilidad de la composición y, además, en el caso de que se adhieran diferentes materiales, absorbe la tensión de distorsión que se genera basado en la diferencia entre los respectivos coeficientes de expansión lineal. Por lo tanto, el artículo moldeado se puede utilizar en

condiciones severas, por ejemplo, a baja temperatura, a alta temperatura o en un entorno de cambio violento de temperatura.

5 La cerámica que puede usarse en el artículo moldeado de la invención significa un material inorgánico de tipo no metálico, e incluye, por ejemplo, un óxido metálico, un carburo metálico y un nitruro metálico. La cerámica incluye, por ejemplo, vidrio, cemento, alúmina, óxido de circonio, cerámica del tipo de óxido de zinc, titanato de bario, titanato de circonio de plomo, carburo de silicio, nitruro de silicio y una ferrita.

10 El metal que se puede usar en el artículo moldeado de la invención incluye, por ejemplo, hierro, cobre, aluminio, magnesio, níquel, cromo, cinc y una aleación que lo incluye como componente. El artículo moldeado puede ser un artículo moldeado que tiene una superficie metálica formada por revestimiento, por ejemplo, revestimiento de cobre, revestimiento de níquel, revestimiento de cromo, revestimiento de estaño, revestimiento de cinc, revestimiento de platino, revestimiento de oro o plata.

15 La resina sintética que se puede usar en el artículo moldeado de la invención incluye, por ejemplo, una resina de poliamida, una resina de poliéster, una resina de policarbonato, una resina de sulfuro de polifenileno, una resina de (met)acrilonitrilo-butadieno-estireno, una resina de (met)acrilonitrilo-estireno, una resina de (met)acrilato-butadieno-estireno, una resina de (met)acrilato-estireno, una resina de butadieno-estireno, una resina epóxica, una resina fenólica, una resina de ftalato de dialilo, una resina de poliimida, una resina de melamina, una resina de poliacetil, una resina de polisulfona, una resina de poliéter sulfona, una resina de poliéter imida, una resina de éter de polifenileno, una resina de poliarilato, resina de poliéter éter cetona, una resina de poliestireno, una resina de poliestireno sindiotáctica y una resina de poliolefina. Las resinas se pueden usar de un solo tipo o se pueden usar en una combinación de dos o más tipos.

20 La resina sintética puede contener una carga inorgánica. La carga inorgánica incluye, por ejemplo, carbonato de calcio, talco, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, mica, arcilla, ácido silícico natural, ácido silícico sintético, óxido de titanio, negro de carbono, sulfato de bario, fibra de vidrio y globo de vidrio. Los rellenos inorgánicos se pueden usar de un solo tipo o se pueden usar en combinación de dos o más tipos. Entre ellos, se prefiere la fibra de vidrio.

25 La cantidad de la carga inorgánica añadida es preferiblemente un intervalo en el que la moldeabilidad y la resistencia mecánica de la resina sintética que contiene la carga inorgánica no se ven afectadas, y en general, es preferiblemente de 0,1 a 100 partes en peso, más preferiblemente de 1 a 50 partes en peso, aún más preferiblemente de 3 a 40 partes en peso, con base en 100 partes en peso de la resina sintética.

30 El artículo moldeado puede ser un artículo moldeado en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere a al menos uno seleccionado de una cerámica, un metal y una resina sintética o un artículo moldeado en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere a al menos dos seleccionados de una cerámica, un metal y una resina sintética.

35 La composición de polímero termoplástico y el artículo moldeado de la invención se pueden usar en una amplia gama de diversas aplicaciones, por ejemplo, partes de automóviles, partes de electrodomésticos, partes de ordenadores, partes de máquinas, empaques, juntas y mangueras, utilizando sus características descritas arriba.

40 La composición de polímero termoplástico y el artículo moldeado de la invención se pueden usar en diversos campos, por ejemplo, productos diarios que incluyen el uso de prendas de vestir, materiales de embalaje, productos industriales o productos para uso alimentario utilizando sus características. Por ejemplo, puede utilizarse para la adhesión de equipos electrónicos y eléctricos, equipos de OA, electrodomésticos, equipos eléctricos de consumo o material automotriz. Además, es útil para moldear un elemento adhesivo en una parte de unión entre un vidrio y una hoja de aluminio o una abertura de metal en una ventana de automóvil o edificio o en una parte de conexión entre un vidrio y un marco de metal en un módulo de célula solar o similares.

### Ejemplos

45 La invención se describirá más específicamente con referencia a los ejemplos y similares, pero la invención no debe interpretarse como limitada a los mismos.

Cada componente utilizado en los ejemplos y ejemplos comparativos se muestra a continuación. Además, el peso molecular promedio en peso, la distribución del peso molecular, la tasa de hidrogenación del copolímero de bloque hidrogenado (A), la cantidad total de un contenido de enlaces 1,2 y un contenido de enlaces 3,4 contenidos en el bloque de dieno conjugado, y la  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  se determina de la manera que se muestra a continuación.

50 - Peso molecular promedio en peso y distribución de peso molecular-

El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) se determinaron por cromatografía de permeación de gel (GPC) y se calcularon en términos de poliestireno estándar, y luego se calculó la distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ).

Tasa de hidrogenación

La velocidad de hidrogenación se determinó midiendo el valor de yodo del copolímero de bloque antes y después de la reacción de hidrogenación.

Cantidad total de contenido de enlaces 1,2 y contenido de enlaces 3,4

5 Se calculó a partir de una relación de un valor integrado de los picos presentes en 4,2 a 5,0 ppm derivado de la unidad de enlaces 1,2 y la unidad de enlaces 3,4 y un valor integrado de los picos presentes en 5,0 a 5,45 ppm derivados de la unidad de enlaces 1,4.

tan  $\delta$

10 Cada copolímero de bloque hidrogenado se moldeó en una lámina con un espesor de 1 mm, se ajustó para que tuviera un ancho de 1 cm y una longitud de 2 cm en Rheovibron (producido por Orientec Co., Ltd.), y se midió tan  $\delta$  aumentando la temperatura de -150 a 200°C a una velocidad de 3°C/minuto mientras se aplica una tensión de tracción a una frecuencia de 11 Hz, determinando así la temperatura al valor máximo local derivado del bloque de dieno conjugado (D).

Copolímero en bloque hidrogenado (A)

Copolímero de bloque hidrogenados (A1-1)

15 En un recipiente a presión seco purgado con nitrógeno, se cargaron 80 L de ciclohexano como disolvente y 0,16 L de sec-butillitio (10% en peso de solución de ciclohexano) como iniciador. Después de aumentar la temperatura a 50°C, se agregaron 8,2 L de estireno para permitir la polimerización durante 3 horas. Posteriormente, se añadieron 18 L de isopreno para permitir la polimerización durante 4 horas. La solución de reacción obtenida se vertió en 80 L de metanol y el sólido depositado se separó por filtración y se secó a 50°C durante 20 horas para obtener un copolímero de  
20 dibloques de poliestireno y poliisopreno.

Luego, se disolvieron 10 kg del copolímero de dibloques de poliestireno-poliisopreno en 200 L de ciclohexano, y después de agregar paladio/carbono (cantidad de soporte de paladio: 5% en peso) como catalizador de hidrogenación en una cantidad de 5% en peso en el copolímero, la reacción se realizó en condiciones de una presión de hidrógeno de 2 MPa y 50°C durante 10 horas. Después de dejar enfriar y despresurizar, el paladio/carbono se eliminó por  
25 filtración, y el filtrado se concentró y luego se secó al vacío para obtener un producto hidrogenado del copolímero de dibloques de poliestireno-poliisopreno (en lo sucesivo denominado "copolímero de bloque hidrogenado (A1-1)"). El copolímero de bloque hidrogenado (A1-1) obtenido tenía un peso molecular promedio en peso de 133.000, un contenido de estireno de 37,5% en peso, una tasa de hidrogenación de 99%, una distribución de peso molecular de 1,04, un contenido total de enlaces 1,2 y un contenido de enlaces 3,4 contenido en el bloque de poliisopreno del 5%  
30 en moles, y un valor máximo local de tan  $\delta$  de -44°C.

Copolímero en bloque hidrogenado (A1-2)

En un recipiente a presión seco purgado con nitrógeno, se cargaron 80 L de ciclohexano como disolvente y se cargaron 3,0 L de sec-butillitio (10% en peso de solución de ciclohexano) como iniciador. Después de aumentar la temperatura a 50°C, se agregaron 14,6 L de estireno para permitir la polimerización durante 3 horas. Posteriormente, se añadieron  
35 130 L de isopreno para permitir la polimerización durante 4 horas. La solución de reacción obtenida se vertió en 80 L de metanol y el sólido depositado se separó por filtración y se secó a 50°C durante 20 horas para obtener un copolímero de dibloques de poliestireno y poliisopreno.

Luego, se disolvieron 10 kg del copolímero de dibloques de poliestireno-poliisopreno en 200 L de ciclohexano y, después de agregar paladio/carbono (cantidad de soporte de paladio: 5% en peso) como catalizador de hidrogenación en una cantidad de 5% en peso con base en el copolímero, la reacción se realizó bajo condiciones de una presión de hidrógeno de 2 MPa y 50°C durante 10 horas. Después de dejar enfriar y despresurizar, el paladio/carbono se eliminó por filtración, y el filtrado se concentró y luego se secó al vacío para obtener un producto hidrogenado del copolímero de dibloques de poliestireno-poliisopreno (en lo sucesivo, "copolímero de bloque hidrogenado (A1-2)"). El copolímero de bloque hidrogenado (A1-2) obtenido tenía un peso molecular promedio en peso de 43.000, un contenido de estireno de 13% en peso, una tasa de hidrogenación de 98%, una distribución de peso molecular de 1,04, un contenido total de enlaces 1,2 y un contenido de enlaces 3,4 contenido en el bloque de poliisopreno del 5% en moles, y un valor máximo local de tan  $\delta$  de -51°C.  
40  
45

Copolímero de bloque hidrogenados (A1-3)

En un recipiente de presión seco purgado con nitrógeno, se cargaron 80 L de ciclohexano como disolvente y 0,46 L de sec-butillitio (10% en peso de solución de ciclohexano) como iniciador, y se cargaron 0,25 L (correspondiente a 5,4 veces en una relación estequiométrica con respecto al átomo de litio en el iniciador) de tetrahidrofuranos como una base orgánica de Lewis. Después de aumentar la temperatura a 50°C, se agregaron 3,5 L de estireno para permitir la polimerización durante 3 horas. Posteriormente, se añadieron 34 L de butadieno para permitir la polimerización durante 4 horas. La solución de reacción obtenida se vertió en 80 L de metanol y el sólido depositado se separó por filtración y se secó a 50°C durante 20 horas para obtener un copolímero de dibloques de poliestireno y polibutadieno.  
50  
55

5 Luego, se disolvieron 10 kg del copolímero de dibloques de poliestireno-polibutadieno en 200 L de ciclohexano, y después de agregar paladio/carbono (cantidad de soporte de paladio: 5% en peso) como catalizador de hidrogenación en una cantidad de 5% en peso con base en el copolímero, la reacción se realizó en condiciones de una presión de hidrógeno de 2 MPa y 50°C durante 10 horas. Después de dejar enfriar y despresurizar, el paladio/carbono se eliminó por filtración, y el filtrado se concentró y luego se secó al vacío para obtener un producto hidrogenado del copolímero de dibloques de poliestireno-polibutadieno (en lo sucesivo denominado "copolímero de bloque hidrogenado (A1-3)"). El copolímero de bloque hidrogenado (A1-3) obtenido tenía un peso molecular promedio en peso de 70.500, un contenido de estireno de 13% en peso, una tasa de hidrogenación de 98%, una distribución de peso molecular de 1,05, una cantidad total de contenido de enlaces 1,2 y un contenido de enlaces 3,4 contenido en el bloque de polibutadieno del 40% en moles, y un valor máximo local de  $\tan \delta$  de -43°C.

#### Copolímero en bloque hidrogenado (A1-4)

15 En un recipiente a presión seco purgado con nitrógeno, se cargaron 80 L de ciclohexano como disolvente y 1,1 L de sec-butillitio (10% en peso de solución de ciclohexano) como iniciador. Después de aumentar la temperatura a 50°C, se agregaron 7,5 L de estireno para permitir la polimerización durante 3 horas. Posteriormente, se añadió una solución mixta de 13 L de isopreno y 15 L de butadieno para permitir la polimerización durante 4 horas. La solución de reacción obtenida se vertió en 80 L de metanol y el sólido depositado se separó por filtración y se secó a 50°C durante 20 horas para obtener un copolímero de dibloques de poliestireno-poli(isopreno/butadieno).

20 Luego, se disolvieron 10 kg del copolímero de dibloques de poliestireno-poli(isopreno/butadieno) en 200 L de ciclohexano, y después de agregar paladio/carbono (cantidad de soporte de paladio: 5% en peso) como catalizador de hidrogenación en una cantidad de 5% en peso con base en el copolímero, la reacción se realizó en condiciones de una presión de hidrógeno de 2 MPa y 50°C durante 10 horas. Después de dejar enfriar y despresurizar, el paladio/carbono se eliminó por filtración, y el filtrado se concentró y luego se secó al vacío para obtener un producto hidrogenado del copolímero de dibloques de poliestireno-poli(isopreno/butadieno) (en lo sucesivo, "copolímero de bloque hidrogenado (A1-4)"). El copolímero de bloque hidrogenado (A1-4) obtenido tenía un peso molecular promedio en peso de 46.000, un contenido de estireno de 28% en peso, una tasa de hidrogenación de 98%, una distribución de peso molecular de 1,05, una cantidad total de contenido de enlaces 1,2 y un contenido de enlaces 3,4 contenido en el bloque de poli(isopreno/butadieno) del 5% en moles, y un valor máximo local de  $\tan \delta$  de -44°C.

#### Copolímero de bloque hidrogenados (A1'-1)

30 En un recipiente de presión seco purgado con nitrógeno, se cargaron 80 L de ciclohexano como disolvente y 0,35 L de sec-butillitio (10% en peso de solución de ciclohexano) como iniciador, y se cargaron 0,52 L (correspondientes a 15 veces en una relación estequiométrica con respecto al átomo de litio en el iniciador) de tetrahidrofurano como una base orgánica de Lewis. Después de aumentar la temperatura a 50°C, se agregaron 4,2 L de estireno para permitir la polimerización durante 3 horas. Posteriormente, se añadieron 22 L de isopreno para permitir la polimerización durante 4 horas. La solución de reacción obtenida se vertió en 80 L de metanol y el sólido depositado se separó por filtración y se secó a 50°C durante 20 horas para obtener un copolímero de dibloques de poliestireno y poliisopreno.

35 Luego, se disolvieron 10 kg del copolímero de dibloques de poliestireno-poliisopreno en 200 L de ciclohexano, y después de agregar paladio/carbono (cantidad de soporte de paladio: 5% en peso) como catalizador de hidrogenación en una cantidad de 5% en peso en el copolímero, la reacción se realizó en condiciones de una presión de hidrógeno de 2 MPa y 50°C durante 10 horas. Después de dejar enfriar y despresurizar, el paladio/carbono se eliminó por filtración, y el filtrado se concentró y luego se secó al vacío para obtener un producto hidrogenado del copolímero de dibloques de poliestireno-poliisopreno (en lo sucesivo denominado "copolímero de bloque hidrogenado (A1'-1)"). El copolímero de bloque hidrogenado (A1'-1) obtenido tenía un peso molecular promedio en peso de 100.000, un contenido de estireno de 20% en peso, una tasa de hidrogenación de 90%, una distribución de peso molecular de 1,04, una cantidad total de contenido de enlaces 1,2 y un contenido de enlaces 3,4 contenido en el bloque de poliisopreno del 60% en moles, y un valor máximo local de  $\tan \delta$  de 1,5°C.

#### Copolímero de bloque hidrogenados (A2-1)

50 En un recipiente a presión seco purgado con nitrógeno, se cargaron 80 L de ciclohexano como disolvente y se cargaron 0,13 L de sec-butillitio (solución de ciclohexano al 10% en peso) como iniciador. Después de elevar la temperatura a 50°C, se agregaron 1,5 L de estireno para permitir la polimerización durante 3 horas. Posteriormente, se añadieron 27 L de isopreno para permitir la polimerización durante 4 horas, y se añadieron 1,5 L de estireno para permitir la polimerización durante 3 horas. La solución de reacción obtenida se vertió en 80 L de metanol y el sólido depositado se separó por filtración y se secó a 50°C durante 20 horas para obtener un copolímero de tribloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno.

55 Luego, se disolvieron 10 kg del copolímero de tribloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno en 200 L de ciclohexano, y después de agregar paladio/carbono (cantidad de soporte de paladio: 5% en peso) como catalizador de hidrogenación en una cantidad de 5% en peso con base en el copolímero, la reacción se realizó en condiciones de una presión de hidrógeno de 2 MPa y 50°C durante 10 horas. Después de dejar enfriar y despresurizar, el paladio/carbono se eliminó por filtración y el filtrado se concentró y se secó al vacío para obtener un producto

hidrogenado del copolímero de tribloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno (en lo sucesivo, "copolímero de bloque hidrogenado (A2-1)"). El copolímero de bloque hidrogenado (A2-1) obtenido tenía un peso molecular promedio en peso de 183.000, un contenido de estireno de 13% en peso, una tasa de hidrogenación de 98%, una distribución de peso molecular de 1,01, un contenido de enlaces 1,4 contenido en el bloque de poliisopreno del 5% en moles, y un valor máximo local de  $\tan \delta$  de -51°C.

#### Copolímero de bloque hidrogenado (A2-2)

En un recipiente de presión seco purgado con nitrógeno, se cargaron 80 L de ciclohexano como disolvente y 0,23 L de sec-butillitio (10% en peso de solución de ciclohexano) como iniciador, y 0,13 L (correspondiente a 5,4 veces en una relación estequiométrica con respecto al átomo de litio en el iniciador) de tetrahidrofurano como una base orgánica de Lewis. Después de aumentar la temperatura a 50°C, se agregaron 1,7 L de estireno para permitir la polimerización durante 3 horas. Posteriormente, se añadieron 34 L de butadieno para permitir la polimerización durante 4 horas, y se añadieron 1,7 L de estireno adicionalmente para permitir la polimerización durante 3 horas. La solución de reacción obtenida se vertió en 80 L de metanol y el sólido depositado se separó por filtración y se secó a 50°C durante 20 horas para obtener un copolímero de tribloques de poliestireno-polibutadieno-poliestireno.

Luego, se disolvieron 10 kg del copolímero de tribloques de poliestireno-polibutadieno-poliestireno en 200 L de ciclohexano, y después de agregar paladio/carbono (cantidad de soporte de paladio: 5% en peso) como catalizador de hidrogenación en una cantidad de 5% con base en el copolímero, la reacción se realizó en condiciones de una presión de hidrógeno de 2 MPa y 50°C durante 10 horas. Después de dejar enfriar y despresurizar, el paladio/carbono se eliminó por filtración y el filtrado se concentró y luego se secó al vacío para obtener un producto hidrogenado del copolímero de tribloques de poliestireno-polibutadieno-poliestireno (en lo sucesivo, "copolímero de bloque hidrogenado (A2-2)"). El copolímero de bloque hidrogenado (A2-2) obtenido tenía un peso molecular promedio en peso de 141.000, un contenido de estireno de 13% en peso, una tasa de hidrogenación de 98%, una distribución de peso molecular de 1,05, una cantidad total de un contenido de enlaces 1,2 y un contenido de enlaces 3,4 contenido en el bloque de polibutadieno del 40% en moles, y un valor máximo local de  $\tan \delta$  de -43°C.

#### Copolímero de bloque hidrogenado (A2-3)

En un recipiente a presión seco purgado con nitrógeno, se cargaron 80 L de ciclohexano como disolvente y se cargaron 0,29 L de sec-butillitio (solución de ciclohexano al 10% en peso) como iniciador. Después de aumentar la temperatura a 50°C, se agregaron 2,3 L de estireno para permitir la polimerización durante 3 horas. Posteriormente, se agregaron 28 L de isopreno para permitir la polimerización durante 4 horas, y se agregaron 2,3 L de estireno para permitir la polimerización durante 3 horas. La solución de reacción obtenida se vertió en 80 L de metanol y el sólido depositado se separó por filtración y se secó a 50°C durante 20 horas para obtener un copolímero de tribloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno.

Luego, se disolvieron 10 kg del copolímero de tribloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno en 200 L de ciclohexano, y después de agregar paladio/carbono (cantidad de soporte de paladio: 5% en peso) como catalizador de hidrogenación en una cantidad de 5% en peso con base en el copolímero, la reacción se realizó en condiciones de una presión de hidrógeno de 2 MPa y 50°C durante 10 horas. Después de dejar enfriar y despresurizar, el paladio/carbono se eliminó por filtración, y el filtrado se concentró y luego se secó al vacío para obtener un producto hidrogenado del copolímero de tribloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno (en lo sucesivo, "copolímero de bloque hidrogenado (A2-3)"). El copolímero de bloque hidrogenado (A2-3) obtenido tenía un peso molecular promedio en peso de 96.000, un contenido de estireno de 18% en peso, una tasa de hidrogenación de 99%, una distribución de peso molecular de 1,03, un contenido de enlaces 1,4 contenido en el bloque de poliisopreno del 5% en moles, y un valor máximo local de  $\tan \delta$  de -47°C.

#### Copolímero de bloque hidrogenados (A2-4)

En un recipiente de presión seco purgado con nitrógeno, se cargaron 80 L de ciclohexano como disolvente y se cargaron 0,55 L de sec-butillitio (solución de ciclohexano al 10% en peso) como iniciador. Después de aumentar la temperatura a 50°C, se agregaron 3,8 L de estireno para permitir la polimerización durante 3 horas. Posteriormente, se añadió una solución mixta de 13 L de isopreno y 15 litros de butadieno para permitir la polimerización durante 4 horas, y se agregaron 3,8 L de estireno para permitir la polimerización durante 3 horas. La solución de reacción obtenida se vertió en 80 L de metanol y el sólido depositado se separó por filtración y se secó a 50°C durante 20 horas para obtener un copolímero de tribloques de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno.

Luego, se disolvieron 10 kg del copolímero de tribloques de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno en 200 L de ciclohexano, y después de agregar paladio/carbono (cantidad de paladio que soporta: 5% en peso) como catalizador de hidrogenación en una cantidad de 5% en peso con base en el copolímero, la reacción se realizó en condiciones de una presión de hidrógeno de 2 MPa y 50°C durante 10 horas. Después de dejar enfriar y despresurizar, el paladio/carbono se eliminó por filtración, y el filtrado se concentró y luego se secó al vacío para obtener un producto hidrogenado del copolímero de tribloques de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno (en lo sucesivo denominado "copolímero de bloque hidrogenado (A2-4)"). El copolímero de bloque hidrogenado (A2-4) obtenido tenía un peso molecular promedio en peso de 92.000, un contenido de estireno de 28% en peso, una tasa de hidrogenación

de 99%, una distribución de peso molecular de 1,03, una cantidad total de un contenido de enlaces 1,2 y un contenido de enlaces 3,4 contenido en el bloque de poli(isopreno/butadieno) del 5% en moles, y un valor máximo local de  $\tan \delta$  de  $-44^{\circ}\text{C}$ .

Copolímero de bloque hidrogenado (A2-5)

- 5 En un recipiente de presión seco purgado con nitrógeno, se cargaron 64 L de ciclohexano como disolvente y 0,15 L de sec-butillitio (10% en peso de solución de ciclohexano) como iniciador, y 0,3 L (correspondiente a 15 veces en una relación estequiométrica con respecto al átomo de litio en el iniciador) de tetrahidrofurano como una base orgánica de Lewis. Después de aumentar la temperatura a  $50^{\circ}\text{C}$ , se agregaron 2,3 L de estireno para permitir la polimerización durante 3 horas. Posteriormente, se agregaron 23 L de isopreno para permitir la polimerización durante 4 horas, y se agregaron 2,3 L de estireno para permitir la polimerización durante 3 horas. La solución de reacción obtenida se vertió en 80 L de metanol y el sólido depositado se separó por filtración y se secó a  $50^{\circ}\text{C}$  durante 20 horas para obtener un copolímero de tribloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno.

- 15 Luego, se disolvieron 10 kg del copolímero de tribloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno en 200 L de ciclohexano, y después de agregar paladio/carbono (cantidad de soporte de paladio: 5% en peso) como catalizador de hidrogenación en una cantidad de 5% en peso con base en el copolímero, la reacción se realizó en condiciones de una presión de hidrógeno de 2 MPa y  $50^{\circ}\text{C}$  durante 10 horas. Después de dejar enfriar y despresurizar, el paladio/carbono se eliminó por filtración, y el filtrado se concentró y luego se secó al vacío para obtener un producto hidrogenado del copolímero de tribloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno (en lo sucesivo, "copolímero de bloque hidrogenado (A2-5)"). El copolímero de bloque hidrogenado (A2-5) obtenido tenía un peso molecular promedio en peso de 107.000, un contenido de estireno de 21% en peso, una tasa de hidrogenación de 85%, una distribución de peso molecular de 1,04, una cantidad total de un contenido de enlaces 1,2 y un contenido de enlaces 3,4 contenido en el bloque de poliisopreno del 60% en moles, y un valor máximo local de  $\tan \delta$  de  $4,2^{\circ}\text{C}$ .

Resina a base de polipropileno que contiene un grupo polar (B)

(B-1)

- 25 Usando un mezclador de lotes, se amasaron en estado fundido 42 g de polipropileno "Prime Polypro F327" (producido por Prime Polymer Co., Ltd.), 160 mg de anhídrido maleico y 42 mg de 2,5-dimetil-2,5-di(butilperoxi terciario)hexano bajo las condiciones de  $180^{\circ}\text{C}$  y el número de revoluciones de un tornillo de 40 rpm para obtener una resina a base de polipropileno que contiene el grupo polar (B-1). La resina a base de polipropileno que contiene el grupo polar (B-1) obtenida tenía un MFR [ $230^{\circ}\text{C}$ , carga de 2,16 kg (21,18 N)] de 6 g/10 minutos, una concentración de anhídrido maleico de 0,3% y un punto de fusión de  $138^{\circ}\text{C}$ .

La concentración de anhídrido maleico es un valor obtenido al valorar la resina a base de polipropileno que contiene el grupo polar (B-1) obtenida con una solución de metanol de hidróxido de potasio, y en lo sucesivo, la misma. El punto de fusión es un valor leído a partir de un pico endotérmico de una curva de calorimetría de barrido diferencial al aumentar una temperatura en una tasa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ .

- 35 Resina de polivinil acetal (C)

(C-1)

- 40 A una solución acuosa preparada disolviendo 10 partes en peso de alcohol polivinílico con un grado de polimerización promedio de 500 y un grado de saponificación de 99% en moles, se le agregaron 7 partes en peso de n-butiraldehído y 8,5 partes en peso de ácido clorhídrico acuoso al 35% y se agitó para realizar una reacción de acetalización, depositando así una resina. La resina se lavó mediante un método conocido hasta que el valor de pH alcanzó 6. Luego, la resina se suspendió en un medio alcalino acuoso y se la trató posteriormente con agitación. La resina se lavó hasta que el valor de pH alcanzó 7 y se secó hasta que el componente volátil se redujo a 0,3% o menos para obtener una resina de polivinil acetal (C-1) con un grado de acetalización del 80% en moles.

Otro componente

- 45 Resina adhesiva: Regalite 1100 (producida por Eastman Chemical Co.

La preparación de las piezas de ensayo en los ejemplos y los ejemplos comparativos y la medición o evaluación de cada propiedad física se realizaron como se muestra a continuación.

(1) Medición del índice de fluidez (MFR)

- 50 Una lámina de la composición de polímero termoplástico preparada en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos que se muestran a continuación se cortó con precisión, y se midió el MFR en condiciones de  $230^{\circ}\text{C}$  y una carga de 2,16 kg (21,18 N) por el método de acuerdo con JIS K 7210. El MFR se usó como un índice de la moldeabilidad. A medida que aumenta el valor de MFR, la moldeabilidad se vuelve excelente.

(2) Medición de la dureza

Las láminas de la composición de polímero termoplástico preparada en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos que se muestran a continuación se apilaron hasta un espesor de 6 mm, y se midió la dureza de Tipo A utilizando un Durómetro de Tipo A de acuerdo con JIS K 6253.

(3) Resistencia a la rotura por tracción y alargamiento por tracción hasta rotura

- 5 Se preparó una pieza de prueba de forma de mancuerna (forma de mancuerna No. 5) a partir de una lámina de la composición de polímero termoplástico preparada en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos que se muestran a continuación y se midió la resistencia a la rotura por tracción y el alargamiento hasta rotura a 23°C y una velocidad de tracción de 500 mm/minuto de acuerdo con el método de acuerdo con JIS K 6251.

(4) Medida de fuerza adhesiva

- 10 En cuanto a un laminado de PET/composición de polímero termoplástico/placa de vidrio, un laminado de PET/composición de polímero termoplástico/placa de aluminio y un laminado de PET/composición de polímero termoplástico/nylon 6, preparados por el método descrito a continuación, las resistencias al raspado entre la capa de la composición de polímero termoplástico y la placa de vidrio, entre la capa de la composición de polímero termoplástico y la placa de aluminio y entre la capa de la composición de polímero termoplástico y el nylon 6 se midieron respectivamente en las condiciones de un ángulo de raspado de 180°, una velocidad de tracción de 50 mm/minuto y a una temperatura ambiente que se muestra en la Tabla 2 de acuerdo con JIS K 6854-2, determinando así la fuerza adhesiva.
- 15

(5) Prueba de fluencia

- 20 La composición de polímero termoplástico se moldeó para formar una lámina con un espesor de 1 mm y se cortó en un tamaño de 10 mm x 10 mm. La lámina se emparedó entre dos placas de acero, cada una con una anchura de 10 mm y una longitud de 50 mm para apilar de manera que se formara un área adhesiva de 10 mm x 10 mm, seguido de la adhesión a 180°C y 0,01 MPa durante 2 segundos. Uno de los extremos del cuerpo adhesivo obtenido se agarró con un clip para colgar el cuerpo adhesivo a lo largo del cuerpo, se dejó reposar a 150°C durante 60 minutos y, después de sacarlo, se midió el desplazamiento de las placas de acero para evaluar el índice de la resistencia a la fluencia térmica.
- 25

(6) Módulo de almacenamiento

- 30 La composición de polímero termoplástico se moldeó para formar una lámina con un espesor de 1 mm, y se ajustó para que tuviera una anchura de 1 cm y una longitud de 2 cm en Rheovibron (producido por Orientec Co., Ltd.). La temperatura se incrementó de -150 a 200°C a una velocidad de 2°C/minuto mientras se aplicaba una tensión de tracción a una frecuencia de 11 Hz, y se midieron los módulos de almacenamiento a -40°C para evaluarlos como un índice de flexibilidad a baja temperatura. Cuando los módulos de almacenamiento tienen menos de 1,5 GPa, se reconoce la flexibilidad, y cuando los módulos de almacenamiento tienen menos de 0,5 GPa, la flexibilidad es excelente.

Preparación de un laminado con placa de vidrio

- 35 Ambas superficies de una placa de vidrio que tienen una longitud de 75 mm, una anchura de 25 mm y un espesor de 1 mm se limpiaron con una solución acuosa de surfactante, metanol, acetona y agua destilada como soluciones de limpieza en este orden, y se secaron. La placa de vidrio, una lámina de la composición de polímero termoplástico preparada en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos que se muestran a continuación y una lámina de tereftalato de polietileno (PET) con un espesor de 50 µm se apilaron en este orden, y la lámina apilada resultante se dispuso en la parte central de un espaciador de metal que tiene un tamaño exterior de 200 mm x 200 mm, un tamaño interior de 150 mm x 150 mm y un espesor de 2 mm.
- 40

- 45 La lámina apilada y el espaciador de metal se emparedaron entre láminas de politetrafluoroetileno, y además se emparedaron con placas de metal desde el exterior. El producto apilado resultante se sometió a moldeo por compresión utilizando una máquina de moldeo por compresión a 160°C y bajo una carga de 20 kgf/cm<sup>2</sup> (2 N/mm<sup>2</sup>) durante 3 minutos para obtener un laminado de PET/composición de polímero termoplástico/placa de vidrio.

Preparación de laminado con placa de aluminio

- 50 Se obtuvo un laminado de PET/composición de polímero termoplástico/placa de aluminio realizando las mismas operaciones que en la preparación del laminado con placa de vidrio, excepto que se limpiaron ambas superficies de una placa de aluminio tienen una longitud de 75 mm, una anchura de 25 mm y un espesor de 1 mm con una solución acuosa de surfactante y agua destilada como soluciones de limpieza en este orden, y se secaron.

Preparación de laminado con nylon 6

Se obtuvo un laminado de PET/composición de polímero termoplástico/nylon 6 realizando las mismas operaciones que en la preparación del laminado con placa de vidrio, excepto que se inyectó nylon 6 1013B (producido por Ube Industries, Ltd.) moldeado en forma de lámina que tiene un espesor de 1 mm y la lámina se cortó en un tamaño que

tiene una longitud de 75 mm, una anchura de 25 mm y un espesor de 1 mm y que la lámina se sometió a moldeo por compresión utilizando una máquina de moldeo por compresión a 230°C y bajo una carga de 20 kgf/cm<sup>2</sup> (2 N/mm<sup>2</sup>) durante 3 minutos.

**Ejemplos 1 a 8 y Ejemplos comparativos 1 a 7**

- 5 Las materias primas mostradas en la Tabla 1 se amasaron en estado fundido en las proporciones mostradas en la Tabla 2 (relación en peso) utilizando una extrusora de doble tornillo en las condiciones de 230°C y una revolución de tornillo de 200 rpm, y luego se extruyeron en una forma de hebra. El material formado en forma de hebra se cortó para obtener pellas de la composición de polímero termoplástico. Las pellas obtenidas se moldearon por compresión utilizando una máquina de moldeo por compresión en las condiciones de 230°C y una carga de 100 kgf/cm<sup>2</sup> (9,8 N/mm<sup>2</sup>) durante 3 minutos, obteniendo así una lámina del polímero termoplástico. Se obtuvo una composición con un espesor de 1 mm.

- 15 De acuerdo con los métodos de medición descritos anteriormente, se midieron el MFR, la dureza, la resistencia a la rotura por tracción y el alargamiento por tracción hasta rotura de la lámina de la composición de polímero termoplástico obtenida. Además, se midió la fuerza adhesiva entre la composición de polímero termoplástico obtenida y la placa de vidrio, la placa de aluminio o el nailon 6 de acuerdo con el método descrito anteriormente. Además, la resistencia a la fluencia térmica y la flexibilidad a baja temperatura (módulos de almacenamiento) de la composición de polímero termoplástico obtenida se midieron de acuerdo con el método descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

Copolimero de bloques hidrogenado	Esqueleto de polimero (antes de hidrogenación) <sup>(*)1</sup>	Mw	Contenido de St (%)	Tasa de hidrogenación	Mw/Mn	Grado de Vinilación <sup>(*)2</sup>	Valor máximo local de tan $\delta$ (°C)
A1-1	S-I	133.000	37,5	99	1,04	5	-44
A1-2	S-I	43.000	13	98	1,04	5	-51
A1-3	S-B	70.500	13	98	1,05	40	-43
A1-4	S-I/B	46.000	28	98	1,05	5	-44
A1'-1	S-I	100.000	20	90	1,04	60	1.5
A2-1	S-I-S	183.000	13	98	1,01	5	-51
A2-2	S-B-S	141.000	13	98	1,05	40	-43
A2-3	S-I-S	96.000	18	99	1,03	5	-47
A2-4	S-I/B-S	92.000	28	99	1,03	5	-44
A2-5	S-I-S	107.000	21	85	1,04	60	4,2

(\*)1 S-I: copolimero de dibloques de estireno-isopreno  
S-B: copolimero de dibloques de estireno-butadieno  
S-I/B: copolimero de dibloques de estireno-isopreno/butadieno  
S-I-S: copolimero de tribloques de estireno-isopreno-estireno  
S-B-S: copolimero de tribloques de estireno-butadieno-estireno  
S-I/B-S: copolimero de tribloques de estireno-isopreno/butadieno-estireno  
(\*)2 Cantidad total del contenido de enlaces 1,2 y contenido de enlaces 3,4 (% en moles)

Tabla 2

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Componente contenido	A1-1					50			
	A1-2	50	25				25	50	50
	A1-3			50					
	A1-4				50				
	A1'-1								
	A2-1	50	25				25	50	
	A2-2			50					
	A2-3		50						
	A2-4				50				
	A2-5					50	50		50
Resina con base en polipropileno que contiene un grupo polar	B-1	25	25	25	25	25	25	25	25
Resina de polivinil acetat	C-1							20	20
Resina adherente	Regalite 1100								
Propiedades físicas									
MFR [230°C, 2,16 KG]	g/10 minutos	4,5	5,3	5,6	1,0	0,5	4,3	4,6	0,8
Dureza	Tipo A	50	64	65	80	77	69	53	79
Resistencia a la rotura por tracción	MPa	10,5	9,7	9	20	6,7	12,5	10,8	6,9
Elongación por tracción hasta rotura	%	600	720	600	500	510	920	780	500
Fuerza adhesiva al aluminio (23°C)	N/25 mm	116	45	42	70	200	100	120	200
Fuerza adhesiva al aluminio (-40°C)	N/25 mm	96	94	130	100	200	150	100	200
Fuerza adhesiva al nailon 6 (23°C)	N/25 mm	70	50	60	50	126	70	75	130
Fuerza adhesiva inicial al vidrio (23°C, después de 10 minutos)	N/25 mm	0	0	0	0	0	0	100	180
Fuerza adhesiva inicial al vidrio (23°C, después de 10 días)	N/25 mm	45	50	40	75	180	105	110	190
Prueba de fluencia (150°C)	mm	1	1	3	1	0	1	1	0
Módulos de almacenamiento (-40°C)	GPa	0,07	0,07	0,08	0,3	1,1	0,85	0,07	1,1

TABLA 2 (continuación)

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7
Componente contenido	A1-1	pbw						100
	A1-2	pbw	50					
	A1-3	pbw						
	A1-4	pbw						
	A1'-1	pbw		50				
	A2-1	pbw	50	50				
	A2-2	pbw						
	A2-3	pbw				50		
	A2-4	pbw					100	
	A2-5	pbw				100	50	
Copolimero de bloque	B-1	pbw		25	25	25	25	25
	C-1	pbw						
	Regalite 1100	pbw	100					
Resina con base en polipropileno que contiene un grupo polar								
Resina polivinil acetato								
Resina adherente								
Propiedades físicas								
MFR [230°C, 2,16 Kg]		7	100<	10	5	5,8	5,2	0,3
Dureza	g/10 minutos							
Resistencia a la rotura por tracción	Tipo A	36	16	73	75	77	74	77
Elongación por tracción hasta rotura	MPa	10,8	--	11	15	23	23	2
Fuerza adhesiva al aluminio (23°C)	%	1.200	1.100<	500	680	730	670	100
Fuerza adhesiva al aluminio (-40°C)								
Fuerza adhesiva al nailon 6 (23°C)	N/25 mm	3	34	150	167	16	3	No medible
Fuerza adhesiva inicial al vidrio (23°C, después de 10 minutos)	N/25 mm	3	20	Fractura por fragilidad	Fractura por fragilidad	20	3	No medible
Fuerza adhesiva inicial al vidrio (23°C, después de 10 días)	N/25 mm	5	5	100	104	20	7	No medible
Prueba de fluencia (150°C)	N/25 mm	2	20	0	0	0	0	No medible
Módulos de almacenamiento (-40°C)	N/25 mm	3	20	120	175	15	0	No medible
	mm	Caída	Caída	1	0	Caída	Caída	1
	GPa	0,009	1,0	1,9	1,9	0,9	0,08	0,07

- En todos los Ejemplos 1 a 8, la flexibilidad es excelente en un amplio intervalo de temperaturas, la buena propiedad adhesiva a todo el vidrio, el aluminio y el nailon 6 se logra, y la moldeabilidad, las propiedades mecánicas y la resistencia a la fluencia térmica son excelentes. En los Ejemplos 1, 2 y 4 a 8, utilizando cada uno un monómero de isopreno o un monómero de isopreno/butadieno en el bloque de dieno conjugado (D) del copolímero de bloque hidrogenado (A1), el desplazamiento en la prueba de fluencia es leve, y en particular, se puede observar que la resistencia a la fluencia térmica es excelente. Además, en los Ejemplos 5 y 8, cada uno de los cuales utiliza (A2') como copolímero de bloque hidrogenado (A2), la propiedad adhesiva a varios adherentes y la resistencia a la fluencia térmica están particularmente bien equilibradas. Además, en los Ejemplos 7 y 8, cada uno de los cuales contiene la resina de polivinil acetal (C-1), la fuerza adhesiva al vidrio se expresó inmediatamente después de la adhesión.
- Por otra parte, en el Ejemplo comparativo 1 que no contiene la resina basada en polipropileno que contiene un grupo polar (B), la propiedad adhesiva no se expresa. En el Ejemplo comparativo 2 que utiliza la resina adherente, la fuerza adhesiva es aún insuficiente y, en particular, la propiedad adhesiva de nailon 6 es pobre. Además, la resistencia a la fluencia térmica era pobre y la placa de acero había caído durante la prueba de fluencia. Además, dado que es un material adhesivo, no es adecuado para su uso como un artículo moldeado. En el Ejemplo comparativo 3 que usa (A1'-1) en lugar de (A1) y en el Ejemplo comparativo 4 en el que el componente (A) solo está compuesto por el componente (A2), la fragilidad a baja temperatura es seria y la composición de polímero termoplástico había causado la fractura por fragilidad durante la prueba de adhesión a -40°C, aunque se obtiene el rendimiento del adhesivo. En los ejemplos comparativos 5 y 6 en los que el componente (A1) no se usó, sino solo se usó el componente (A2) de manera similar al Ejemplo comparativo 4, la fuerza adhesiva fue insuficiente y, además, la resistencia a la fluencia térmica fue pobre y la placa de acero había caído durante la prueba de fluencia. En el Ejemplo comparativo 7 que no contiene el componente (A2), la resistencia a la rotura por tracción es significativamente baja. Debido a que la pieza de prueba es muy frágil, la pieza de prueba se rompió en el momento de la separación en la medición de la fuerza adhesiva y la medición no se pudo realizar.

#### Aplicabilidad industrial

- Dado que la composición de polímero termoplástico de acuerdo con la invención es excelente en flexibilidad en un amplio intervalo de temperatura y excelente en la fuerza adhesiva, el cuerpo unido que se adhiere usando la composición puede absorber una variedad de impactos debido a la flexibilidad de la capa adhesiva y, además, en el caso de que se adhieran diferentes materiales, absorbe la tensión de distorsión que se genera en función de la diferencia entre los coeficientes de expansión lineal respectivos. Por lo tanto, el cuerpo unido se puede utilizar en condiciones severas, por ejemplo, a baja temperatura, a alta temperatura o en un entorno de cambio violento de temperatura.

Además, la propia composición de polímero termoplástico puede moldearse en un artículo moldeado arbitrario, por ejemplo, una forma de película, una forma de lámina o una forma tridimensional. Dado que el artículo moldeado es fácil de manipular a diferencia de un material adhesivo o un adhesivo líquido, es útil para mejorar la productividad del cuerpo unido.

Utilizando las características descritas anteriormente, la composición de polímero termoplástico y el artículo moldeado de la invención se pueden usar en una amplia gama de diversas aplicaciones, por ejemplo, partes de automóviles, electrodomésticos, partes de ordenadores, partes de máquinas, empaques, juntas y mangueras.

Aunque la invención se ha descrito en detalle y con referencia a realizaciones específicas de la misma, será evidente para los expertos en la materia que pueden realizarse diversos cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

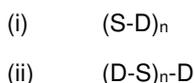
Esta solicitud se basa en una solicitud de patente japonesa presentada el 26 de agosto de 2014 (solicitud de patente japonesa No. 2014-172062), y su contenido se incorpora aquí por referencia.

## REIVINDICACIONES

5 1. Una composición de polímero termoplástico que comprende de 10 a 100 partes en peso de una resina basada en polipropileno (B) que contiene un grupo polar basada en 100 partes en peso de un copolímero de bloque hidrogenado (A) en la cual se hidrogena un copolímero de bloque que contiene un bloque de polímero (S) que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático y un bloque de polímero (D) que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado,

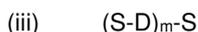
en la que el copolímero de bloque hidrogenado (A) es una mezcla que contiene:

10 un copolímero de bloque hidrogenado (A1) que tiene al menos un valor máximo local de  $\tan \delta$  en un intervalo de  $-60$  a  $-40^{\circ}\text{C}$ , en el que se hidrogena un copolímero de bloque representado por la fórmula (i) o (ii) que se muestra a continuación:



en la que S es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático, D es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado, y n es un número entero de 1 a 5; y

15 un copolímero de bloque hidrogenado (A2) en el que se hidrogena un copolímero de bloque representado por la fórmula (iii) que se muestra a continuación:



en la que, S es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático, D es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado, y m es un número entero de 1 a 5, y

20 en la que una relación en peso del copolímero de bloque hidrogenado (A1) con respecto al copolímero de bloque hidrogenado (A2) es de 20:80 a 99:1.

2. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1, en la que al menos una parte del copolímero de bloque hidrogenado (A2) es un copolímero de bloque hidrogenado (A2') en el que se hidrogena un copolímero de bloque representado por la fórmula (iv) que se muestra a continuación:



en la que S es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de vinilo aromático, D2 es un bloque de polímero que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado, en la cual una cantidad total de un contenido de enlaces 1,2 y un contenido de enlaces 3,4 es del 40% en moles o más con base en un contenido total de formas de enlace completo del dieno conjugado, y m es un número entero de 1 a 5.

30 3. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 2, en la que una relación del contenido del copolímero de bloque hidrogenado (A2') es de 20 a 100% en peso en el copolímero de bloque hidrogenado (A2).

35 4. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el bloque de polímero (D) que incluye una unidad de compuesto de dieno conjugado contenido en el copolímero de bloque hidrogenado (A1) es un bloque de polímero que contiene un compuesto de dieno conjugado en el que una cantidad total de una cantidad de enlaces 1,2 y una cantidad de enlace 3,4 es inferior al 40% en moles con base en una cantidad total de formas de enlace completas del dieno conjugado.

5. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el copolímero de bloque hidrogenado (A1) es un copolímero de bloque hidrogenado en el que se hidrogena un copolímero de dibloques representado por una fórmula que se muestra a continuación:



en la que S y D tienen los mismos significados que se han definido anteriormente, respectivamente.

6. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la unidad de compuesto de dieno conjugado (D) es una unidad de isopreno o una unidad de mezcla de isopreno y butadieno.

45 7. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la resina basada en polipropileno que contiene un grupo polar (B) es una resina basada en polipropileno modificada con ácido carboxílico.

8. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además de 10 a 100 partes en peso de una resina de polivinil acetal (C).

9. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 8, en la que la resina de polivinil acetal (C) es una resina de polivinil butiral.
10. Un artículo moldeado que usa la composición de polímero termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 5 11. El artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere a al menos uno seleccionado de una cerámica, un metal y una resina sintética.
12. El artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la composición de polímero termoplástico se adhiere a al menos dos seleccionados de una cerámica, un metal y una resina sintética.