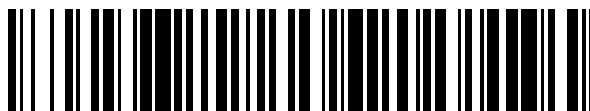


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 562**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)

A43B 13/04 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

A43B 1/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2014 PCT/JP2014/052691**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO14123163**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2014 E 14748833 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2955203**

54 Título: **Composición de polímero termoplástico, zapatos y suelas exteriores**

30 Prioridad:
06.02.2013 JP 2013021663

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.11.2019

73 Titular/es:
**KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621, Sakazu Kurashiki-shi
Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:
**AKAHORI, YOSUKE y
KONISHI, DAISUKE**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 731 562 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, zapatos y suelas exteriores

La presente invención se refiere a una composición de polímero termoplástico. La presente invención se refiere además a zapatos, en los que se utiliza la composición de polímero termoplástico, y una suela exterior, en la que se utiliza la composición de polímero termoplástico.

Los elastómeros termoplásticos a base de estireno tienen elasticidad del caucho a temperatura ambiente, excelentes propiedades físicas tales como la flexibilidad y la capacidad de moldeo, una gravedad específica baja y una excelente reciclabilidad. Por lo tanto, si bien van acompañados de problemas tales como la contaminación ambiental, los elastómeros termoplásticos a base de estireno recientemente se han utilizado como un sustituto para el caucho vulcanizado y el cloruro de polivinilo en una amplia gama de campos, que incluyen piezas de automóviles, piezas industriales, artículos diversos y artículos de deporte.

Entre los elastómeros termoplásticos a base de estireno, un copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS, por su sigla en inglés), un copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS, por su sigla en inglés), y los productos hidrogenados de los mismos han sido ampliamente utilizados debido a su bajo costo, así como también una excelente flexibilidad, la elasticidad del caucho, la reciclabilidad y similares.

Mientras tanto, se han llevado a cabo estudios para mejorar varias propiedades físicas de las composiciones de elastómeros termoplásticos a base de estireno, y se han propuesto, por ejemplo, las siguientes composiciones:

1) una composición que tiene un buen equilibrio de características de flujo y resistencia al calor, que incluye una resina a base de poliolefina, y un producto hidrogenado de un copolímero de bloque que tiene un bloque de polímero que contiene principalmente α -metilestireno y un bloque de polímero que contiene isopreno y/o butadieno (véase la PTL 1);

2) una composición que tiene excelente resistencia al rayado y resistencia a la abrasión, que incluye un polímero a base de acrílico, un producto hidrogenado de un copolímero de bloque que incluye un bloque de polímero que contiene principalmente α -metilestireno y un bloque de polímero que contiene isopreno y/o butadieno, y un ablandador (véase la PTL 2);

3) una composición de resina termoplástica que tiene una excelente capacidad de moldeo y resistencia a la abrasión, que es una composición de resina termoplástica para una sala de golf, que incluye un elastómero termoplástico a base de estireno, un ablandador, una resina a base de olefina reticulable de peróxido, una resina a base de olefina de peróxido descomponible, y un peróxido orgánico (véase la PTL 3); y

4) una composición que tiene excelente capacidad de liberación y resistencia a la abrasión en el moldeo de polvo, que es una composición de resina para el moldeo en polvo, que incluye una resina a base de polipropileno, un elastómero termoplástico a base de olefina, un elastómero termoplástico a base de estireno y una resina a base olefina que contiene aceite de silicona (véase la PTL 4).

Sin embargo, la composición de la PTL 1 tiene excelentes características de flujo y resistencia al calor, pero es difícil decir que la composición tiene suficiente resistencia a la abrasión. Además, la composición de la PTL 2 es altamente flexible y tiene excelentes propiedades tales como la capacidad de procesamiento de moldeo y la transparencia, mientras que mantiene las características de superficie tales como la dureza superficial, la resistencia a la intemperie y la transparencia, que se atribuye a las resinas a base de acrílico. Sin embargo, dado que las resinas a base de acrílico tienen higroscopicidad, se requiere un paso de secado o similar en un momento del procesamiento de moldeo, y como resultado, el paso de procesamiento de moldeo es complicado. La PTL 3 describe valores de abrasión Taber con respecto a la composición de la PTL 3, pero los valores no son plenamente satisfactorios. Además, la composición requiere reticulación dinámica, y por consiguiente, se deteriora la capacidad de procesamiento de moldeo. Además, con respecto a la composición de la PTL 4, los resultados de la evaluación de las propiedades de las superficies moldeadas antes y después de una prueba de abrasión por el uso de un paño de muselina sin blanquear Núm. 3 se describen, pero los resultados de la evaluación de resistencia a la abrasión no son plenamente satisfactorios. Además, el aceite de silicona o el caucho de silicona es problemático en el sangrado en la superficie moldeada.

Por lo tanto, los presentes inventores han desarrollado la siguiente composición con el fin de proporcionar una composición que tiene buena flexibilidad, ligereza, capacidad de procesamiento de moldeo y resistencia al calor, en particular una excelente resistencia a la abrasión (véase la PTL 5).

5) una composición de polímero termoplástico que incluye por lo menos un copolímero de bloque (a) seleccionado a partir de un copolímero de bloque a base de α -metilestireno con un peso molecular promedio en número de 30.000 a 500.000, que incluye un bloque de polímero A que contiene unidades de α -metilestireno y un bloque de polímero B que contiene unidades de compuesto de dieno conjugado, y un producto hidrogenado del mismo; un polímero a base de propileno (b); y un polímero a base de etileno (c) que tiene una densidad de 0,94 g/cm³ o menos, en una relación que satisface las siguientes expresiones (1) y (2):

$$0,1 \leq W(a)/[W(a) + W(b) + W(c)] \leq 0,8$$

$$1 \leq W(b)/W(c)$$

en la que W(a), W(b) y W(c) representan masas del copolímero de bloque (a), el polímero a base de propileno (b), y el polímero a base de etileno (c), respectivamente.

5 Además, como una composición que tiene excelente fluidez, resistencia a la tracción en la rotura y resistencia de la soldadura, se ha propuesto:

6) una composición de polímero termoplástico que incluye un copolímero de bloque y/o un producto hidrogenado del mismo (a) que tiene un bloque de polímero A que contiene principalmente unidades de α -metilestireno y un Bloque de polímero B que contiene principalmente unidades de compuesto de dieno conjugado; y un producto hidrogenado (b) de un copolímero de bloque que tiene un bloque de polímero A' que contiene principalmente unidades de compuesto aromático de vinilo distintas de unidades de α -metilestireno y un bloque de polímero B' que contiene principalmente unidades de compuesto de dieno conjugado, en el que el peso molecular promedio en número del copolímero de bloque y/o un producto hidrogenado del mismo (a) es de 30.000 a 350.000, y el producto hidrogenado (b) del copolímero de bloque es de 100.000 a 500.000 (véase la PTL 6).

Además, como una composición para su uso en una banda elástica, que tiene un buen equilibrio de flexibilidad, resistencia a la tracción, tensión de tracción permanente y resistencia al calor, se ha propuesto:

7) una composición de elastómero termoplástico que incluye un copolímero de bloque (a) con un peso molecular promedio en número de 130.000 a 600.000, obtenido por medio de la hidrogenación de un copolímero de bloque que incluye un bloque de polímero que contiene principalmente unidades de estireno y un bloque de polímero que contiene principalmente unidades de compuesto de dieno conjugado; y un copolímero de bloque (b) con un peso molecular promedio en número de 70.000 a 600.000, obtenido por medio de la hidrogenación de un copolímero de bloque que incluye un bloque de polímero que contiene principalmente unidades de metilestireno y un bloque de polímero que contiene principalmente unidades de compuesto de dieno conjugado, en los que la relación de masa de (a):(b) es de 2:98 a 98:2 y la dureza es de 1 a 90 (véase la PTL 7).

[PTL 1] JP 2004-91.531-A

[PTL 2] JP 2004-2657-A

[PTL 3] JP 2002-119614-A

[PTL 4] JP 2004-231 820-A

30 [PTL 5] WO 2008/146739

[PTL 6] JP 2010-126 636-A

[PTL 7] JP 2010-126 612-A

35 Como una de las aplicaciones de elastómeros termoplásticos a base de estireno, se pueden mencionar artículos deportivos de acuerdo con lo descrito con anterioridad, y de manera más específica zapatos y una suela exterior de zapatos. En particular, los zapatos de los deportes que implican un movimiento violento, tal como el rugby, el fútbol americano, el fútbol, el béisbol, el tenis y la maratón, requieren una mayor resistencia a la abrasión que los zapatos normales, y más recientemente, tienden a requerir un alto nivel de moda, y como resultado, también requieren transparencia para facilitar la coloración.

40 Aquí, la composición de polímero termoplástico que se describe en la PTL 5 de manera fiable tiene una excelente flexibilidad, menos peso, una capacidad de procesamiento de moldeo, una resistencia al calor y una resistencia a la abrasión, pero todavía tiene que mejorar la resistencia a la abrasión. Además, de acuerdo con los estudios llevados a cabo por los presentes inventores, la composición de polímero termoplástico todavía necesita mejorar la transparencia (véase el Ejemplo Comparativo de la presente memoria). De acuerdo con los estudios llevados a cabo por los presentes inventores, se pudo ver que las composiciones de polímero termoplástico descritas en las PTL 6 y 45 7 tienen una resistencia, una resistencia a la abrasión y transparencia insuficientes, y todavía necesitan mejorar esas propiedades.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de polímero termoplástico que tenga una excelente resistencia mecánica y que también tenga ambas de resistencia a la abrasión y transparencia; 50 zapatos, en los que se utiliza la composición de polímero termoplástico; y una suela exterior, en la que se utiliza la composición de polímero termoplástico.

De acuerdo con la presente invención, el objeto anterior se consigue por medio del suministro de los puntos [1] a [6] a continuación.

[1] Una composición de polímero termoplástico que incluye:

(I) un producto hidrogenado de un copolímero de bloque que tiene un bloque de polímero (A) que contiene principalmente unidades de α -metilestireno y un bloque de polímero (B) que contiene principalmente unidades de compuesto de dieno conjugado, en el que el copolímero de bloque tiene un peso molecular promedio en número de 30.000 a 500.000,

(II) un producto hidrogenado de un copolímero de bloque que tiene un bloque de polímero (A') que contiene principalmente unidades de compuesto aromático de vinilo distinto de α -metilestireno y un bloque de polímero (B') que contiene unidades de compuesto de dieno conjugado en una cantidad de 90% en masa o más con base en la masa total del bloque de polímero (B'), en la que el copolímero de bloque tiene un peso molecular promedio en número de 15.000 a 500.000 y tiene un grupo hidroxilo,

(III) un polímero a base de polipropileno, y

(IV) un polímero a base de polietileno

en una relación que satisface las siguientes expresiones (1) a (4), en las cuales la relación de masa [(I):(II)] del componente (I) al componente (II) es de 10:90 a 90:10:

$$0,03 \leq W(I)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0,9 \quad (1)$$

$$0,03 \leq W(II)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0,9 \quad (2)$$

$$0,03 \leq W(III)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0,9 \quad (3)$$

$$0,03 \leq W(IV)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0,9 \quad (4)$$

en la que W(I), W(II), W(III) y W(IV) representan los contenidos de masa del componente (I), el componente (II), el componente (III) y el componente (IV) en la composición de polímero termoplástico, respectivamente.

[2] La composición de polímero termoplástico de acuerdo con el punto [1], en la que en el componente (I),

el peso molecular promedio en número del bloque de polímero (A) es de 1.000 a 50.000, y

el bloque de polímero (B) incluye un bloque (b1) con un peso molecular promedio en número de 1.000 a 30.000, en el que el contenido de unidades estructurales de enlaces 1,4 en las unidades de compuesto de dieno conjugado es de menos de 30% en moles, y un bloque (b2) con un peso molecular promedio en número de 10.000 a 400.000, en el que el contenido de unidades estructurales de enlaces 1,4 en las unidades de compuesto de dieno conjugado es de 30% en moles o más.

[3] La composición de polímero termoplástico de acuerdo con el punto [1] o [2], en la que el bloque de polímero (B') en el componente (II) tiene por lo menos un tipo de unidades estructurales de enlaces 1,4 derivadas de isopreno y unidades estructurales de enlaces 1,4 derivadas de butadieno, y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 1,4 es de 30% en moles o más de las unidades estructurales que constituyen el bloque de polímero (B').

[4] La composición de polímero termoplástico de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [3], en la que el bloque de polímero (B') en el componente (II) tiene por lo menos un tipo de unidades estructurales de enlaces 3,4 derivadas de isopreno y unidades estructurales de enlaces 1,2 derivadas de butadieno, y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 3,4 y las unidades estructurales de enlaces 1,2 es de menos de 30% en moles que las unidades estructurales que constituyen el bloque de polímero (B').

[5] La composición de polímero termoplástico de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [4], en la que el contenido del bloque de polímero (A') en el copolímero de bloque es de 20% en masa a 40% en masa, con base en la masa total de los bloques de polímero (A') y (B').

[6] Zapatos, en los que la composición de polímero termoplástico de acuerdo con uno cualquiera de los puntos [1] a [5] se utiliza en por lo menos una parte de los mismos.

[7] Una suela exterior, en la que la composición de polímero termoplástico de acuerdo con uno cualquiera de los puntos [1] a [5] se utiliza en por lo menos una parte de la misma.

De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar una composición de polímero termoplástico que tiene una excelente resistencia mecánica y que también tiene ambas de resistencia a la abrasión y transparencia; zapatos, en los que se utiliza la composición de polímero termoplástico; y una suela exterior, en la que se utiliza la composición de polímero termoplástico.

La Fig. 1 es un gráfico que muestra la turbidez de las composiciones de polímero termoplástico obtenidas en los Ejemplos 1 y 2, y los Ejemplos Comparativos 1, 2, y 4.

La Fig. 2 es un gráfico que muestra la resistencia a la abrasión de las composiciones de polímero termoplástico obtenidas en los Ejemplos 1 y 2, y los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 4.

La composición de polímero termoplástico de la presente invención incluye:

5 (I) un producto hidrogenado de un copolímero de bloque que tiene un bloque de polímero (A) que contiene principalmente unidades de α -metilestireno y un bloque de polímero (B) que contiene principalmente unidades de compuesto de dieno conjugado, en el que el copolímero de bloque tiene un peso molecular promedio en número de 30.000 a 500.000,

10 (II) un producto hidrogenado de un copolímero de bloque que tiene un bloque de polímero (A') que contiene principalmente unidades de compuesto aromático de vinilo distinto de α -metilestireno y un bloque de polímero (B') que contiene unidades de compuesto de dieno conjugado en una cantidad de 90% en masa o más con base en la masa total del bloque de polímero (B'), en la que el copolímero de bloque tiene un peso molecular promedio en número de 15.000 a 500.000 y tiene un grupo hidroxilo,

(III) un polímero a base de polipropileno, y

(IV) un polímero a base de polietileno

15 en una relación que satisface las siguientes expresiones (1) a (4), y la relación de contenido de masa [(I):(II)] del componente (I) al componente (II) es de 10:90 a 90:10:

$$0,03 \leq W(I)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0,9 \quad (1)$$

$$0,03 \leq W(II)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0,9 \quad (2)$$

$$0,03 \leq W(III)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0,9 \quad (3)$$

20 $0,03 \leq W(IV)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0,9 \quad (4)$

en la que W(I), W(II), W(III) y W(IV) representan los contenidos de masa del componente (I), el componente (II), el componente (III) y el componente (IV) en la composición de polímero termoplástico, respectivamente.

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

25 Además, en la siguiente descripción, la restricción con "siendo preferible" se puede adoptar de manera arbitraria y se puede decir que una combinación de restricciones con "siendo preferible" significa "siendo más preferido".

[Componente (I)]

30 El componente (I) es un producto hidrogenado de un copolímero de bloque que tiene un bloque de polímero (A) que contiene principalmente unidades de α -metilestireno y un bloque de polímero (B) que contiene principalmente unidades de compuesto de dieno conjugado, en el que el copolímero de bloque tiene un peso molecular promedio en número de 30.000 a 500.000 (de aquí en adelante algunas veces simplemente se denomina como un producto hidrogenado).

35 En comparación con un caso donde el bloque de polímero (A) del componente (I) utiliza un producto hidrogenado de un copolímero de bloque que es una unidad distinta de la unidad de α -metilestireno, por ejemplo, una unidad de estireno, la resistencia a la abrasión y la transparencia de la composición de polímero termoplástico se mejoran de manera significativa por medio del componente (I).

El contenido total del bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B) en el componente (I) con preferencia es 70% en masa o más, con mayor preferencia 80% en masa o más, aún con mayor preferencia 90% en masa o más, y con preferencia en particular 95% en masa o más. El valor es un valor determinado mientras que no se tiene en cuenta el residuo de un agente de acoplamiento de acuerdo con lo descrito más adelante.

40 (Bloque de Polímero (A))

45 El bloque de polímero (A) que constituye una parte del componente (I) contiene principalmente unidades de α -metilestireno. La expresión "que contiene principalmente" de acuerdo con lo utilizado en la presente memoria significa que está compuesto por las unidades de α -metilestireno en una cantidad de 50% en masa o más con base en la masa total del bloque de polímero (A). El contenido de las unidades de α -metilestireno en el bloque de polímero (A) con mayor preferencia es de 0% en masa o más, aún con mayor preferencia de 90% en masa o más, y con preferencia en particular de 95% en masa o más, con base en la masa total del bloque de polímero (A), desde los puntos de vista de la resistencia al calor y la resistencia mecánica de la composición de polímero termoplástico.

50 Dentro de un intervalo que no afecte de manera negativa el objeto de la presente invención de acuerdo con lo descrito con anterioridad, el bloque de polímero (A) por lo general puede contener otras unidades de monómero con preferencia en la cantidad de 50% en masa o menos, con mayor preferencia 30% en masa o menos, aún con mayor

5 preferencia 10% en masa o menos, y con preferencia en particular 5% en masa o menos, con base en la masa total del bloque de polímero (A). Tales otras unidades de monómero no están limitadas en particular, con la condición de que sean por lo general unidades que incluyen monómeros aniónicos polimerizables. Los ejemplos de tales otros monómeros incluyen por lo menos uno seleccionado de compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno, o-
 metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 1,3-dimetilestireno, difeniletileno, 1-vinilnaftaleno, 4-propilestireno, 4-
 ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno y 4-(fenilbutil)estireno; y compuestos de dieno conjugado
 tales como butadieno, isopreno y 2,3-dimetil-1,3-butadieno. En particular, son adecuados estireno y p-metilestireno. En un caso donde el bloque de polímero (A) contiene otras unidades de monómero polimerizables, puede contener
 tales otras unidades de monómero polimerizables en cualquiera de las formas aleatorias y cónicas.

10 El peso molecular promedio en número del bloque de polímero (A) con preferencia es de 1.000 a 50.000, con mayor preferencia de 2.000 a 30.000, y todavía con mayor preferencia 3.000 a 15.000. Si el peso molecular promedio en número del bloque de polímero (A) es 1.000 o más, la composición de polímero termoplástico tiene buena tensión de
 15 compresión permanente a una alta temperatura, mientras que si el peso molecular promedio en número del bloque de polímero (A) es de 50.000 o menos, la viscosidad de fusión del copolímero de bloque no se vuelve demasiado alta, y el copolímero de bloque se mezcla con facilidad en estado fundido con otros componentes y tiene excelente
 capacidad de procesamiento. Además, el peso molecular promedio en número de acuerdo con lo mencionado en la presente memoria es un peso molecular relativo a poliestireno como un estándar, de acuerdo con lo determinado por
 medio de la medición con cromatografía de permeación en gel (GPC, por su sigla en inglés).

20 El contenido del bloque de polímero (A) en el copolímero de bloque con preferencia es de 5% en masa a 70% en masa, con mayor preferencia de 10% en masa a 65% en masa, aún con mayor preferencia de 20% en masa a 60%
 en masa, y con preferencia en particular de 25% en masa a 55% en masa, con base en la masa total de los bloques de polímero (A) y (B). Si el contenido del bloque de polímero (A) es de 5% en masa o más, la composición de
 25 polímero termoplástico tiene una resistencia dinámica mejorada, una buena tensión de compresión permanente a una alta temperatura y una excelente resistencia al calor. Si el contenido del bloque de polímero (A) es de 70% en
 masa o menos, la viscosidad de fusión del copolímero de bloque no se vuelve demasiado alta, y el copolímero de bloque se mezcla con facilidad en estado fundido con otros componentes y tiene una excelente flexibilidad cuando
 se está formando en una composición de polímero termoplástico.

(Bloque de Polímero (B))

30 El bloque de polímero (B) que constituye una parte del componente (I) contiene principalmente unidades de compuesto de dieno conjugado. La expresión "que contiene principalmente" de acuerdo con lo utilizado en la
 presente memoria significa que está compuesto por las unidades de compuesto de dieno conjugado en una cantidad de 50% en masa o más con base en la masa total del bloque de polímero (B). El contenido de la unidad de
 35 compuesto de dieno conjugado en el bloque de polímero (B) con mayor preferencia es de 70% en masa o más, aún con mayor preferencia de 90% en masa o más, y con preferencia en particular de 95% en masa o más, con base en
 la masa total del bloque de polímero (B). Los ejemplos del compuesto de dieno conjugado que forma las unidades de compuesto de dieno conjugado por lo menos uno seleccionado de butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno,
 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno y similares. Entre estos, se prefieren butadieno, isopreno, o una mezcla de butadieno e isopreno. En un caso en el que están contenidas dos o más clases de las unidades de compuesto de dieno
 conjugado, pueden estar contenidas en cualquiera de las formas aleatorias, de bloque y cónicas.

40 Además, el bloque de polímero (B) puede contener otros monómeros aniónicos polimerizables distintos de las unidades de compuesto de dieno conjugado si la cantidad de los monómeros es por lo general con preferencia de
 50% en masa o menos, con mayor preferencia de 30% en masa o menos, aún con mayor preferencia de 10% en masa o menos, y con preferencia en particular de 5% en masa o menos, con base en la masa total del bloque de
 45 polímero (B), dentro de un intervalo que no afecte de manera negativa el propósito de la presente invención. Los ejemplos de los monómeros incluyen por lo menos uno compuesto aromático de vinilo seleccionado de estireno, α -
 metilestireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 1,3-dimetilestireno, difeniletileno, 1-vinilnaftaleno, 4-
 propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-(fenilbutil)estireno y similares. Si el bloque de polímero (B) contiene monómeros distintos de las unidades de compuesto de dieno conjugado, puede
 contener tales otros monómeros en cualquiera de las formas aleatorias y cónicas.

50 El contenido del bloque de polímero (B) en el copolímero de bloque con preferencia es de 30% en masa a 95% en masa, con mayor preferencia de 35% en masa a 90% en masa, aún con mayor preferencia de 40% en masa a 80%
 en masa, y con preferencia en particular de 45% en masa a 75% en masa, con base en la masa total de los bloques de polímero (A) y (B). Si el contenido del bloque de polímero (B) es de 30% en masa o más, la viscosidad de fusión
 55 del copolímero de bloque no se vuelve demasiado alta, y el copolímero de bloque se mezcla con facilidad en estado fundido con otros componentes, mientras que si el contenido del bloque de polímero (B) es de 95% en masa o
 menos, la tensión de compresión permanente a una alta temperatura es excelente cuando se está formando en una composición de polímero termoplástico.

60 El peso molecular promedio en número del bloque de polímero (B) con preferencia es de 10.000 a 349.000, con mayor preferencia de 20.000 a 320.000, y todavía con mayor preferencia de 30.000 a 300.000. Si el peso molecular
 promedio en número del bloque de polímero (B) es de 10.000 o más, la resistencia al calor de la composición de

polímero termoplástico se mejora, mientras que si el peso molecular promedio en número es de 349.000 o menos, la viscosidad de fusión del copolímero de bloque no se vuelve demasiado alta, y el copolímero de bloque se mezcla con facilidad en estado fundido con otros componentes, y por lo tanto, tiene una excelente capacidad de procesamiento.

5 (Tipo de Unión del Bloque de Polímero (A) y del Bloque de Polímero (B))

El tipo de unión del bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B) en el copolímero de bloque utilizado como el componente (I) de la presente invención puede ser cualquiera de los tipos lineal, ramificado y radiales, o una combinación de los mismos.

10 Entre estos, por ejemplo, cuando el bloque de polímero (A) está representado por A y el bloque de polímero (B) está representado por B, los ejemplos de tal copolímero de bloque incluyen un copolímero de dibloque de tipo A-B, un copolímero de tribloque de tipo A-B-A, un copolímero de tetrabloque de tipo A-B-A-B, y un copolímero de tipo (A-B)_nX, en el que X representa un residuo de un agente de acoplamiento, y n es un número entero de 3 o más. Los copolímeros de bloque de los mismos. Los tipos de unión se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos. Entre estos, se prefiere un copolímero de tribloque de tipo A-B-A, o una mezcla de un
15 copolímero de tribloque de tipo A-B-A y un copolímero de dibloque de tipo A-B.

Aquí, en la presente memoria descriptiva, en un caso en el que los mismos tipos de bloques de polímero están unidos linealmente entre sí a través de un agente de acoplamiento divalente o similar, los bloques de polímero enteros unidos se manejan como un bloque de polímero. Por lo tanto, incluyendo los ejemplificados, de manera más estricta, excluyendo un caso donde un bloque de polímero denotado por Y-X-Y, en el que X representa un residuo de un agente de acoplamiento, tiene que ser distinguido de un único bloque de polímero Y, el bloque de polímero se denota de manera colectiva como Y. En la presente memoria, dado que un tipo de bloque de polímero que incluye un residuo de un agente de acoplamiento que se maneja al igual que con anterioridad, incluye, por ejemplo, un residuo de un agente de acoplamiento, y de manera estricta, un copolímero de bloque denotado por Y-Z-X-Z-Y, en el que X representa un residuo de un agente de acoplamiento, se denota como Y-Z-Y y se maneja como un ejemplo del
20 copolímero de tribloque.

Además, el copolímero de bloque que se utiliza en el componente (I) de la presente invención se puede copolimerizar con un bloque de polímero (C) que incluye otros monómeros polimerizables tales como metacrilato de metilo y estireno, además del α -metilestireno y el compuesto de dieno conjugado, dentro de un intervalo que no afecte de manera negativa el propósito de la presente invención. En este caso, cuando el bloque de polímero (C) está representado por C, los ejemplos de la estructura del copolímero de bloque incluyen un copolímero de tribloque de tipo A-B-C, un copolímero de tetrabloque de tipo A-B-C-A y un copolímero de tetrabloque de tipo A-B-A-C.
30

Por otra parte, el copolímero de bloque se hidrogena con preferencia desde los puntos de vista de resistencia al calor y resistencia a la intemperie, por ejemplo. Si bien la tasa de hidrogenación no está limitada en particular, están hidrogenados 70% en moles o más, con mayor preferencia 80% en moles o más, aún con mayor preferencia 85% en moles o más, incluso aún con mayor preferencia 90% en moles o más, y con preferencia en particular 95% en moles o más de por lo menos los dobles enlaces de carbono-carbono con base en las unidades de compuesto de dieno conjugado en el bloque de polímero (B). La tasa de hidrogenación es un valor calculado por el uso de un espectro de resonancia magnética nuclear (espectro de RMN de ¹H), que se aplicará de aquí en adelante.
35

(Método para la Producción del Producto Hidrogenado de Copolímero de Bloque)

40 El copolímero de bloque antes de la hidrogenación se puede producir por un método de polimerización aniónico, y por lo tanto los ejemplos de síntesis específicos están de acuerdo con lo presentado a continuación.

<Polimerización>

(1) Un método para la obtención de un copolímero de bloque de tipo A-B-A por medio de la polimerización de compuestos de dieno conjugado en un disolvente de tetrahidrofurano por el uso de un iniciador dianiónico, y posteriormente la polimerización de α -metilestireno bajo una condición de una temperatura de -78°C (véase *Macromolecules*, vol. 2, págs. 453 a 458 (1969)).
45

(2) Un método para la obtención de un copolímero de bloque de tipo (A-B)_nX por medio de la polimerización a granel de α -metilestireno por el uso de un iniciador aniónico, y posteriormente la polimerización de compuestos de dieno conjugado, y luego la realización de una reacción de acoplamiento por medio de un agente de acoplamiento tal como tetraclorosilano (véase *Kautsch. Gummi. Kunstst.*, vol 37, págs. 377 a 379 (1984); y *Polym. Bull.*, vol 12, págs. 71 a 77 (1984)).
50

(3) Un método para la obtención de un copolímero de bloque de tipo A-B-A por medio de la polimerización de α -metilestireno a una concentración de 5% en masa a 50% en masa a una temperatura de -30 °C a 30 °C en un disolvente no polar por el uso de un compuesto de organolitio como un iniciador de la polimerización en la presencia de un compuesto polar a una concentración de 0,1% en masa a 10% en masa, la polimerización de
55 compuestos de dieno conjugado con el polímero vivo obtenido, y luego la adición de un agente de acoplamiento

a los mismos.

- (4) Un método para la obtención de un copolímero de bloque de tipo A-B-C por medio de la polimerización de α -metilestireno a una concentración de 5% en masa a 50% en masa a una temperatura de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un disolvente no polar por el uso de un compuesto de organolitio como un iniciador de la polimerización en la presencia de un compuesto polar a una concentración de 0,1% en masa a 10% en masa, la polimerización de compuestos de dieno conjugado con el polímero vivo obtenido, y luego la polimerización de monómeros de aniones polimerizables distintos de α -metilestireno con un polímero vivo de un copolímero de bloque que incluye los bloques de polímero de α -metilestireno obtenidos y los bloques de polímero de dieno conjugado.

Entre los métodos, se prefieren los métodos (3) y (4), y el método (3) es el más preferido.

- Los ejemplos del compuesto de organolitio utilizado como un iniciador de la polimerización en los métodos anteriores incluyen compuestos de monolitio, tales como metil litio, etil litio, pentil litio, n-butil litio, sec-butil litio y terc-butil litio, y compuestos de dilitio tales como tetraetilenglicol dilitio.

- El disolvente utilizado para la polimerización de α -metilestireno es un disolvente no polar, y los ejemplos del mismo incluyen hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, metilciclohexano, n-hexano y n-pentano, e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno.

- El compuesto polar utilizado para la polimerización de α -metilestireno es un compuesto que no tiene un grupo funcional (tal como un grupo hidroxilo y un grupo carbonilo) que reacciona con una especie aniónica pero que tiene un heteroátomo tal como un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno en la molécula, y los ejemplos del compuesto polar incluyen éter dimetilico, éter dietílico, monoglilima, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, trietilamina, N-metilmorfolina, dimetoxietano, éter dimetilico de dietilenglicol y tetrahydrofurano.

Cuando α -metilestireno se polimeriza a una alta tasa de conversión y luego se polimeriza un compuesto de dieno conjugado, la concentración del compuesto polar en el sistema de reacción con preferencia es de 0,1% en masa a 10% en masa, y con mayor preferencia de 0,5% en masa a 3% en masa, desde el punto de vista de controlar la cantidad de enlaces 1,4 en el bloque de polímero (B).

- Desde los puntos de vista de la polimerización de α -metilestireno a una alta tasa de conversión y la viscosidad de la solución de reacción en la última etapa de la polimerización, la concentración de α -metilestireno en el sistema de reacción con preferencia está en el intervalo de 5% en masa a 50% en masa, y con mayor preferencia en el intervalo de 25% en masa a 40% en masa en el inicio de la polimerización.

- Además, la tasa de conversión significa la relación de la cantidad de α -metilestireno no polimerizado convertido a un copolímero de bloque por medio de una polimerización, y en la presente invención, la tasa de conversión con preferencia es de aproximadamente 70% en masa o más, y con mayor preferencia de 85% en masa o más.

- Desde los puntos de vista de la temperatura del techo (una temperatura a la que la reacción de polimerización alcanza un estado de equilibrio y no procede sustancialmente) de α -metilestireno, la tasa de polimerización de α -metilestireno, las propiedades de vida y similares, la condición de temperatura durante la polimerización de α -metilestireno con preferencia es de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, con mayor preferencia de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, y aún con mayor preferencia de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por medio del establecimiento de la temperatura de polimerización a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menor, α -metilestireno se puede polimerizar a una alta tasa de conversión. Además, la relación de desactivación del polímero vivo producido es pequeña, y la mezcla de homopoli- α -metilestireno con el copolímero de bloque obtenido se suprime, de manera tal que las propiedades sean menos propensas a verse afectadas. Por medio del establecimiento de la temperatura de polimerización a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ o mayor, la solución de reacción se puede agitar mientras que se previene que la viscosidad de la solución de reacción se incremente en la última etapa de la polimerización de α -metilestireno. Por lo tanto, el costo requerido para el mantenimiento de un estado de baja temperatura no se incrementa, y por lo tanto económicamente se prefiere tal temperatura de polimerización.

- En los métodos anteriores, otros compuestos de vinilo pueden ser autorizados a coexistir durante la polimerización de α -metilestireno y ser copolimerizados con α -metilestireno, con la condición de que las características del bloque de polímero de α -metilestireno no se vean afectadas. Los ejemplos de los compuestos aromáticos de vinilo incluyen por lo menos uno seleccionado de estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 1,3-dimetilestireno, vinilnaftaleno y vinilantraceno.

- Un poli- α -metilestiril litio vivo se produce por medio de la polimerización de α -metilestireno por el uso de organolitio como un iniciador de la polimerización, y posteriormente, el poli- α -metilestiril litio vivo se copolimeriza con compuestos de dieno conjugado. Los ejemplos de los compuestos de dieno conjugado incluyen por lo menos uno seleccionado de butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno. Entre estos, se prefieren butadieno e isopreno.

- Los compuestos de dieno conjugado se polimerizan por medio de su adición al sistema de reacción. Un método para la adición de los compuestos de dieno conjugado al sistema de reacción no está limitado en particular, y los compuestos de dieno conjugado se pueden añadir directamente a una solución de poli- α -metilestiril litio vivo o

diluirse con un disolvente y después añadirse.

En cuanto a un método para la dilución de los compuestos de dieno conjugado en un disolvente y la adición de la dilución, los compuestos de dieno conjugado se pueden añadir y después diluirse con un disolvente; los compuestos de dieno conjugado y un disolvente se pueden introducir al mismo tiempo; o los compuestos de dieno conjugado se pueden añadir después de haber sido diluidos con un disolvente. Con preferencia, se recomienda un método, en el que los compuestos de dieno conjugado se añaden en una cantidad correspondiente a 1 equivalente molar a 100 equivalentes molares, y con preferencia 5 equivalentes molares a 50 equivalentes molares, con base en el poli- α -metilestiril litio vivo, por medio del cual los terminales activos vivos se modifican. Después, la mezcla se diluye con un disolvente y, posteriormente, el resto de los compuestos de dieno conjugado se introducen y se someten a una reacción de polimerización a una temperatura mayor que 30 °C, y con preferencia de 40 °C a 80 °C.

Para modificar los terminales activos del poli- α -metilestiril litio vivo, se pueden utilizar compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 1,3-dimetilestireno, vinilnaftaleno, vinilantraceno y 1,1-difeniletileno en lugar de los compuestos de dieno conjugado.

Los ejemplos del disolvente utilizado en la presente memoria para la dilución incluyen hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, metilciclohexano, n-hexano y n-heptano, e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno.

El copolímero de bloque obtenido de este modo se puede adquirir por medio del vertido de un líquido de reacción de polimerización en metanol para coagular el copolímero de bloque, seguido por la realización de calentamiento o secado a presión reducida, o por medio del vertido de un líquido de reacción de polimerización en agua hirviendo para eliminar el disolvente a través de destilación azeotrópica, el llamado arrastre con vapor, seguido por la realización de calentamiento o secado a presión reducida.

Un tribloque, o copolímero de bloque de tipo telebloque radial se puede producir por medio de la reacción de, por ejemplo, un agente de acoplamiento polifuncional con un polímero vivo de un copolímero de bloque que incluye el bloque de polímero de α -metilestireno obtenido por medio de la copolimerización del poli- α -metilestiril litio vivo con los compuestos de dieno conjugado y el bloque de polímero de dieno conjugado.

El copolímero de bloque en este caso puede ser una mezcla que contiene cualquier proporción de copolímeros de bloque de tipo dibloque, tribloque y de telebloques radiales, que se obtienen por medio del ajuste de la cantidad del agente de acoplamiento polifuncional a utilizar.

Los ejemplos del agente de acoplamiento polifuncional incluyen benzoato de fenilo, benzoato de metilo, benzoato de etilo, acetato de metilo, acetato de etilo, pivalato de metilo, pivalato de etilo, pivalato de fenilo, α,α' -dicloro-o-xileno, α,α' -dicloro-m-xileno, α,α' -dicloro-p-xileno, bis(clorometil)éter, dibromometano, diyodometano, ftalato de dimetilo, diclorodimetilsilano, diclorodifenilsilano, triclorometilsilano, tetraclorosilano y divinilbenceno.

<Reacción de Hidrogenación>

El polímero de bloque que incluye un bloque de polímero (A) que contiene principalmente unidades de α -metilestireno y un bloque de polímero (B) que contiene principalmente unidades de compuesto de dieno conjugado se utiliza como un producto hidrogenado (componente (I)) formado por la adición de hidrógeno (de aquí en adelante algunas veces se denomina como simplemente una hidrogenación) de por lo menos una parte (70% o más) de los dobles enlaces de carbono-carbono con base en las unidades de compuesto de dieno conjugado en el copolímero de bloque, desde los puntos de vista de una buena resistencia y resistencia a la intemperie, por ejemplo.

En un caso de la hidrogenación del copolímero de bloque, es posible obtener un producto hidrogenado por medio de la polimerización de compuestos de dieno conjugado con poli- α -metilestiril litio vivo y, a continuación, la adición de compuestos de hidrógeno activo tales como alcoholes, ácidos carboxílicos y agua a los mismos para terminar la reacción de polimerización, y la realización de la hidrogenación en un disolvente orgánico inerte en la presencia de un catalizador de hidrogenación de acuerdo con un método conocido.

Además, en un caso de la hidrogenación de un copolímero de bloque de tipo tribloque o de telebloque radial obtenido por medio de la reacción de un agente de acoplamiento polifuncional con el polímero vivo del copolímero, es posible obtener un producto hidrogenado por medio de la adición de compuestos de hidrógeno activo tal como un alcohol, un ácido carboxílico y agua, de acuerdo con lo necesario, para terminar la reacción de acoplamiento y, a continuación, llevar a cabo la hidrogenación en un disolvente orgánico inerte en la presencia de un catalizador de hidrogenación de acuerdo con un método conocido.

El copolímero de bloque, un copolímero de tribloque de tipo A-B-C no hidrogenado obtenido por medio de la polimerización de α -metilestireno y los monómeros aniónicos polimerizables distintos de los compuestos de dieno conjugado con el copolímero de bloque, o un copolímero de bloque de tipo tribloque no hidrogenado o un copolímero de bloque de tipo telebloque radial no hidrogenado (ambos incluidos en el "copolímero de bloque" utilizado en la presente invención) obtenido por medio de la reacción de un agente de acoplamiento polifuncional con un polímero vivo de un copolímero de bloque que incluye el bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B) se pueden

someter a hidrogenación como están sin reemplazar el disolvente que se ha utilizado para la producción de los mismos.

La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo bajo las condiciones de una temperatura de reacción de 20 °C a 100 °C y una presión de hidrógeno de 0,1 MPa a 10 MPa en la presencia de un catalizador de hidrogenación.

- 5 Los ejemplos del catalizador de hidrogenación incluyen: níquel Raney; catalizadores heterogéneos en los que se soporta un metal tal como platino (Pt), paladio (Pd), rutenio (Ru), rodio (Rh) y níquel (Ni) sobre un portador tal como carbono, alúmina y tierra de diatomeas; catalizadores a base de Ziegler que incluyen combinaciones de compuestos de metales orgánicos que incluyen metales del Grupo 8, tales como níquel y cobalto con compuestos de organoaluminio o de organolitio tal como trietilaluminio y triisobutilaluminio; y catalizadores a base de metaloceno que incluyen combinaciones de compuestos de bis(ciclopentadienilo) de metales de transición tales como titanio, zirconio y hafnio con compuestos de metales orgánicos que contiene cada uno litio, sodio, potasio, aluminio, zinc, magnesio, o similares.

Como un producto hidrogenado del copolímero de bloque, con preferencia se utilizan los obtenidos por el método.

((I) Propiedades y Estados del Producto Hidrogenado del Copolímero de Bloque)

- 15 Desde el punto de vista de que el producto hidrogenado de un copolímero de bloque tiene excelentes características a baja temperatura, se prefiere un producto hidrogenado que incluye un bloque (b1) con un peso molecular promedio en número de 1.000 a 30.000, en el que el bloque de polímero (A) tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 50.000, y además, el bloque de polímero (B) tiene un contenido de unidades estructurales de enlaces 1,4 en las unidades de compuesto de dieno conjugado de menos de 30% en moles (con preferencia de 5% en moles a 25% en moles, y con mayor preferencia de 10% en moles a 20% en moles); y un bloque (b2) con un peso molecular promedio en número de 10.000 a 400.000 (con preferencia de 10.000 a 200.000), en el cual el contenido de unidades estructurales de enlaces 1,4 en las unidades de compuesto de dieno conjugado es de 30% en moles o más (con preferencia de 30% en moles a 80% en moles, y con mayor preferencia de 40% en moles a 70% en moles). Además, el contenido de las unidades estructurales de enlaces 1,4 en todo el bloque de polímero (B) con preferencia es de 20% en moles a 80% en moles, y con mayor preferencia de 30% en moles a 70% en moles.

- Estos productos hidrogenados se pueden producir de acuerdo con el método descrito con anterioridad, pero con preferencia se producen de la siguiente manera. Entre los disolventes no polares, el compuesto de organolitio se utiliza como un iniciador de la polimerización, y α -metilestireno a una concentración de 5% en masa a 50% en masa se polimeriza a una temperatura de -30 °C a 30 °C en la presencia de un compuesto polar a una concentración de 0,1% en masa a 10% en masa. Posteriormente, en la polimerización del compuesto de dieno conjugado, primero se polimerizan los compuestos de dieno conjugado en la cantidad de 1 equivalente molar a 100 equivalentes molares con respecto al del poli- α -metilestiril litio vivo para formar un bloque de polímero (b1), y luego el sistema de reacción se somete a una polimerización por medio de la adición del compuesto de dieno conjugado a una temperatura superior a 30°C para formar un bloque de polímero (b2).

- 35 En la composición de polímero termoplástico de la presente invención, el producto hidrogenado utilizado como el componente (I) tiene un peso molecular promedio en número de 30.000 a 500.000. Si el peso molecular promedio en número está dentro del intervalo anterior, la composición de polímero termoplástico obtenida puede ser excelente en cualquiera de la fluidez (capacidad de procesamiento de moldeo), las propiedades mecánicas y la transparencia. Desde este punto de vista, el peso molecular promedio en número del producto hidrogenado del copolímero de bloque con preferencia es de 40.000 a 400.000, con mayor preferencia de 40.000 a 200.000, y todavía con mayor preferencia de 40.000 a 100.000.

- La estructura del producto hidrogenado no está limitada a una forma lineal, una forma ramificada, o similares. Entre éstos, se prefiere un copolímero de bloque que tiene por lo menos una estructura (A-b1-b2), y sus ejemplos incluyen un copolímero de tipo A-b1-b2-b2-b1-A, una mezcla de un copolímero de tipo A-b1-b2-b2-b1-A y un copolímero de tipo A-b1-b2, un copolímero de tipo (A-b1-b2)_nX [en el cual X representa un residuo de un agente de acoplamiento y n es un número entero de 2 o más], y una mezcla de un copolímero de tipo (A-b1-b2)_nX y un copolímero de tipo A-b1-b2. Entre estos, desde los puntos de vista de la fluidez y las propiedades mecánicas, se prefieren un copolímero de tipo (A-b1-b2)_nX, y una mezcla de un copolímero de tipo (A-b1-b2)_nX y un copolímero de tipo A-b1-b2, y en particular se prefieren un copolímero de tipo (A-b1-b2)_nX y una mezcla de un copolímero de tipo (A-b1-b2)_nX y un copolímero de tipo A-b1-b2,

[Componente (II)]

- Como el componente (II), se utiliza un producto hidrogenado de un copolímero de bloque que tiene un bloque de polímero (A') que contiene principalmente unidades de compuesto aromático de vinilo distinto de α -metilestireno y un bloque de polímero (B') que contiene unidades de compuesto de dieno conjugado en una cantidad de 90% en masa o más con base en la masa total del bloque de polímero (B'), en la que el copolímero de bloque tiene un peso molecular promedio en número de 15.000 a 500.000 y tiene un grupo hidroxilo. Entre éstos, desde el punto de vista de la mejora de la transparencia de la composición de polímero termoplástico, con preferencia se utiliza un producto hidrogenado de un copolímero de bloque que tiene un grupo hidroxilo en un extremo del bloque de polímero (A).

El contenido total del bloque de polímero (A') y el bloque de polímero (B') en el componente (II) con preferencia es de 70% en masa o más, con mayor preferencia de 80% en masa o más, aún con mayor preferencia de 90% en masa o más, con preferencia en particular de 95% en masa o más, y sustancialmente con preferencia de 100% en masa.

(Bloque de Polímero (A'))

5 Un bloque de polímero (A') que constituye una parte del componente (II) contiene principalmente unidades de compuesto aromático de vinilo distintas de unidades de α -metilestireno. La expresión "que contiene principalmente" significa que está compuesta por una unidad de compuestos aromáticos de vinilo distinta de unidades de α -metilestireno en una cantidad de 50% en masa o más, con preferencia de 70% en masa o más, con mayor preferencia de 90% en masa o más, y aún con mayor preferencia de 95% en masa o más, con base en la masa total del bloque de polímero (A'). Los ejemplos de los compuestos aromáticos de vinilo que forman las unidades de compuesto aromático de vinilo incluyen por lo menos uno seleccionado de estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, 1,3-dimetilestireno, vinilnaftaleno, vinilantraceno, p-propilestireno, p-t-butilestireno, p-ciclohexilestireno, p-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, p-(fenilbutil)estireno, monofluoroestireno, difluoroestireno, monocloroestireno, dicloroestireno, metoxiestireno e indeno. Entre estos, se prefiere el estireno.

15 El bloque de polímero (A') puede contener una pequeña cantidad de unidades estructurales basadas en otros monómeros polimerizables, además de las unidades estructurales a partir de los compuestos aromáticos de vinilo distintos de α -metilestireno. En este caso, la proporción de las unidades estructurales basadas en otros monómeros polimerizables por lo general con preferencia es de 50% en masa o menos, con mayor preferencia de 30% en masa o menos, aún con mayor preferencia de 10% en masa o menos, y con preferencia en particular de 5% en masa o menos, con base en la masa total del bloque de polímero (A'). Los ejemplos de tales otros monómeros polimerizables incluyen por lo menos uno seleccionado de ésteres metacrílicos, ésteres acrílicos, 1-buteno, penteno, hexeno, butadieno, isopreno y metil vinil éter.

En un caso donde el bloque de polímero (A') contiene otras unidades de monómero polimerizables, puede contener tales otras unidades de monómero polimerizables en cualquiera de las formas aleatorias y cónicas.

25 El peso molecular promedio en número del bloque de polímero (A') con preferencia es de 1.000 a 50.000, con mayor preferencia de 2.000 a 30.000, y todavía con mayor preferencia de 3.000 a 15.000. Si el peso molecular promedio en número del bloque de polímero (A') es de 1.000 o más, la tensión de compresión permanente a una alta temperatura de la composición de polímero termoplástico es buena, mientras que si el peso molecular promedio en número del bloque de polímero (A') es de 50.000 o menos, la viscosidad de fusión del copolímero de bloque no se incrementa demasiado, y el copolímero de bloque se mezcla con facilidad en estado fundido con otros componentes y tiene una excelente capacidad de procesamiento.

35 El contenido del bloque de polímero (A') en el copolímero de bloque con preferencia es de 5% en masa a 70% en masa, con mayor preferencia de 10% en masa a 60% en masa, aún con mayor preferencia de 10% en masa a 50% en masa y, con preferencia más en particular de 20% en masa a 40% en masa, con base en la masa total de los bloques de polímero (A') y (B'). Si el contenido del bloque de polímero (A') es de 5% en masa o más, se mejora la resistencia dinámica de la composición de polímero termoplástico, se puede obtener una buena tensión de compresión permanente a una alta temperatura, y por lo tanto, la resistencia al calor es excelente. Si el contenido del bloque de polímero (A') es de 70% en masa o menos, la viscosidad de fusión del copolímero de bloque no se incrementa demasiado, y la mezcla en estado fundido con otros componentes se vuelve más fácil, y además, en el caso de formar una composición de polímero termoplástico, la flexibilidad es excelente.

(Bloque de Polímero (B'))

45 El bloque de polímero (B') que constituye una parte del componente (II) contiene principalmente unidades de compuesto de dieno conjugado. La expresión "que contiene principalmente" significa que contiene las unidades de compuesto de dieno conjugado en una cantidad de 90% en masa o más, con preferencia de 95% en masa o más, con base en la masa total del bloque de polímero (B'). Los ejemplos de los compuestos de dieno conjugados que constituyen las unidades de compuesto de dieno conjugado incluyen por lo menos uno seleccionado de isopreno, butadieno, hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1,3-pentadieno. Entre éstos, se prefieren butadieno, isopreno y una mezcla de de butadieno e isopreno. En un caso donde el bloque de polímero (B') tiene una unidad estructural con base en dos o más tipos de compuesto de dieno conjugado, los ejemplos de la forma de unión de los mismos incluyen una forma aleatoria, una forma de bloque, una forma cónica, y una combinación de dos o más tipos de las mismas.

55 Además, el bloque de polímero (B') se puede copolimerizar con monómeros de aniones polimerizables distintos de los compuestos de dieno conjugado dentro de un intervalo que no afecte de manera negativa el propósito de la presente invención con la condición de que el contenido de tales otros monómeros de aniones polimerizables sea de 10% en masa o menos, con preferencia de 5% en masa o menos, con base en la masa total del bloque de polímero (B'). Los ejemplos de tales otros monómeros copolimerizables incluyen por lo menos un compuesto aromático de vinilo seleccionado de estireno, α -metilestireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 1,3-dimetilestireno, difeniletileno, 1-vinilnaftaleno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-

(fenilbutil)estireno y similares. En un caso donde se copolimerizan el compuesto de dieno conjugado y el compuesto aromático de vinilo, se copolimerizan en cualquiera de las formas aleatorias y cónicas.

Además, es necesario que el bloque de polímero (B') tenga una parte o la totalidad de los dobles enlaces de carbono-carbono en el bloque de polímero (B') hidrogenados desde los puntos de vista de la resistencia a la intemperie, la resistencia al calor y similares. En este momento, la tasa de hidrogenación del bloque de polímero (B') con preferencia es de 60% en moles o más, con mayor preferencia de 80% en moles o más, aún con mayor preferencia de 90% en moles o más, y con preferencia en particular de 95% en moles o más.

En particular, el bloque de polímero (B') con preferencia es un bloque de poliisopreno hidrogenado en el que se hidrogenan una parte o la totalidad de los dobles enlaces de carbono-carbono con base en una unidad de isopreno del bloque de poliisopreno; un bloque de polibutadieno hidrogenado en el que se hidrogenan una parte o la totalidad de los dobles enlaces de carbono-carbono con base en una unidad de butadieno del bloque de polibutadieno; o un bloque de copolímero que incluye una mezcla de isopreno y butadieno, en el cual se hidrogenan una parte o la totalidad de los dobles enlaces de carbono-carbono con base en una unidad de isopreno y una unidad de butadieno del bloque de copolímero que incluye una mezcla de isopreno y butadieno, desde los puntos de vista de la resistencia a la intemperie, la resistencia al calor y similares de la composición de polímero termoplástico de la presente invención. Entre estos, se prefiere más un bloque de copolímero que incluya una mezcla de isopreno y butadieno.

En el bloque de poliisopreno, antes de la hidrogenación, las unidades derivadas de isopreno se forman a partir de por lo menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo 2-metil-2-buteno-1,4-diilo [$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$; una unidad estructural de enlaces 1,4 de isopreno], un grupo isopropeniletileno [$-\text{CH}(\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-$; una unidad estructural de enlaces 3,4 de isopreno] y un grupo 1-metil-1-viniletileno [$-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-$; una unidad estructural de enlaces 1,2 de isopreno]; y la relación de cada unidad no está limitada en particular.

En el bloque de polibutadieno, antes de la hidrogenación, las unidades derivadas de butadieno se forman a partir de un grupo 2-buteno-1,4-diilo ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$; una unidad estructural de enlaces 1,4 de butadieno) y un grupo viniletileno [$-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})-\text{CH}_2-$; una unidad estructural de enlaces 1,2 de butadieno].

En el bloque de copolímero que incluye una mezcla de isopreno y butadieno, antes de la hidrogenación, las unidades derivadas de isopreno se forman a partir de un grupo 2-metil-2-buteno-1,4-diilo, un grupo isopropeniletileno y un grupo 1-metil-1-viniletileno, y las unidades derivadas de butadieno se forman a partir de un grupo 2-buteno-1,4-diilo y un grupo viniletileno, y la relación de cada unidad no está limitada en particular. Con el bloque de copolímero que incluye una mezcla de isopreno y butadieno, la configuración de la unidad de isopreno y la unidad de butadieno pueden ser cualquiera de las formas aleatorias, de bloque y cónicas. Además, con el bloque de copolímero que incluye una mezcla de isopreno y butadieno, la relación (relación molar) de las unidades de isopreno:unidades de butadieno con preferencia es de 10:90 a 90:10, y con mayor preferencia de 30:70 a 70:30 desde el punto de vista de la mejora de la elasticidad del caucho.

El contenido del bloque de polímero (B') en el copolímero de bloque con preferencia es de 30% en masa a 95% en masa, con mayor preferencia de 40% en masa a 90% en masa, aún con mayor preferencia de 50% en masa a 90% en masa, y con preferencia en particular de 60% en masa a 80% en masa, con base en la masa total de los bloques de polímero (A') y (B'). Si el contenido del bloque de polímero (B') es de 30% en masa o más, la viscosidad de fusión del copolímero de bloque no se vuelve demasiado alta, y el bloque de polímero (B') se mezcla con facilidad en estado fundido con otros componentes, mientras que si el contenido del bloque de polímero (B') es de 95% en masa o menos, la tensión de compresión permanente a una alta temperatura es excelente cuando se está formando en una composición de polímero termoplástico.

El peso molecular promedio en número del bloque de polímero (B') con preferencia es de 10.000 a 349.000, con mayor preferencia de 20.000 a 320.000, y todavía con mayor preferencia de 30.000 a 300.000. Si el peso molecular promedio en número del bloque de polímero (B') es de 10.000 o más, se mejora la resistencia al calor de la composición de polímero termoplástico, mientras que si el peso molecular promedio en número es de 349.000 o menos, la viscosidad de fusión del copolímero de bloque no se vuelve demasiado alta, y el copolímero de bloque se mezcla con facilidad con otros componentes, y por lo tanto, tiene una excelente capacidad de procesamiento.

(Tipo de Unión del Bloque de Polímero (A') y el Bloque de Polímero (B'))

Cuando el bloque de polímero (A') está representado por A' y el bloque de polímero (B') está representado por B', el copolímero de bloque es un copolímero de dibloque representado por A'-B', un copolímero de tribloque representado por A'-B'-A' o B'-A'-B', diversos copolímeros de multibloque representados por A'-B'-A'-B', A'-B'-A'-B'-A', (A'-B')_p, en el que p representa un número entero de 3 o más, (A'-B')_q-A', en el que q representa un número entero de 2 o más, (B'-A')_r-B', en el que r representa un número entero de 2 o más, (A'-B')_n-X, en la que n representa un número entero de 3 o más y X representa un residuo de un agente de acoplamiento, o similar, y puede ser cualquiera de los copolímeros. Entre éstos, un copolímero de tribloque representado por A'-B'-A' se prefiere en particular desde el punto de vista de obtener un efecto superior de mejora de las propiedades físicas y una mayor resistencia al calor de

la composición de polímero termoplástico.

5 Se requiere que el peso molecular promedio en número del copolímero de bloque sea de 15.000 a 500.000. Dentro de este intervalo, la composición obtenida puede ser excelente en cualquiera de la fluidez (la capacidad de procesamiento de moldeo), las propiedades mecánicas y la transparencia. Desde los mismos puntos de vista, el peso molecular promedio en número con preferencia es de 20.000 a 100.000, y con mayor preferencia de 30.000 a 80.000.

<Polimerización>

10 El método para la producción del copolímero de bloque no está limitado de ninguna manera, y el copolímero de bloque se puede producir por un método de polimerización conocido, por ejemplo, un método de polimerización iónica tal como la polimerización aniónica y la polimerización catiónica, un método de polimerización radical, o similares. De manera específica, en un caso donde se utiliza un método de polimerización aniónico, el copolímero de bloque se puede formar por medio de la realización de la polimerización sucesiva de compuestos aromáticos de vinilo y compuestos de dieno conjugado en un disolvente orgánico inerte para la reacción de polimerización, tal como n-hexano y ciclohexano en la presencia de un iniciador tal como un compuesto de alquil litio.

15 Además, con el componente (II), es necesario introducir un grupo hidroxilo en la molécula antes de llevar a cabo una reacción de hidrogenación, de acuerdo con lo descrito más adelante.

<Introducción del grupo hidroxilo>

20 El componente (II) es un producto hidrogenado de "un copolímero de bloque que tiene un grupo hidroxilo". El método para la introducción de un grupo hidroxilo en el copolímero de bloque no está limitado en particular, y los ejemplos del método incluyen:

(1) un método en el que los dobles enlaces insaturados residuales del bloque de polímero (B') se oxidan por medio de un método conocido;

(2) un método en el que se copolimerizan los ésteres de vinilo tales como éster de vinilo durante la formación del bloque de polímero (B') y luego se saponifican con un álcali o un ácido;

25 (3) un método en el que un copolímero de bloque se disuelve en un disolvente orgánico tal como tetrahidrofurano, éter de dietilo y dioxano para proporcionar una solución, los dobles enlaces insaturados residuales del bloque de polímero (B') en la solución se hace reaccionar con un compuesto de organoboro, y el producto de reacción se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno acuoso en la presencia de hidróxido de sodio (un llamado método de hidrobioración); y

30 (4) un método en el que se forma un copolímero de bloque y luego se hace reaccionar con un óxido de alqueno tal como óxido de etileno y óxido de propileno.

Entre ellos, se prefiere el método (4) desde el punto de vista de la obtención de forma eficiente un producto hidrogenado de "un copolímero de bloque que tiene un grupo hidroxilo".

35 La relación del grupo hidroxilo introducido en un extremo del copolímero de bloque con preferencia es 80% en moles o más, y con mayor preferencia 90% en moles o más, desde el punto de vista de la mejora de la transparencia. Por lo general, una proporción del grupo hidroxilo tal se introduce en "un extremo" del copolímero de bloque.

Además, la relación del grupo hidroxilo introducido en el copolímero de bloque se puede calcular por el uso de un espectro de resonancia magnética nuclear (espectro de RMN de ¹H).

<Reacción de Hidrogenación>

40 La reacción de hidrogenación del copolímero de bloque que tiene un grupo hidroxilo introducido en el mismo se puede llevar a cabo bajo las condiciones de una temperatura de reacción de 20 °C a 100 °C y una presión de hidrógeno de 0,1 MPa a 10 MPa en la presencia de un catalizador de hidrogenación.

45 Los ejemplos del catalizador de hidrogenación incluyen níquel Raney; un catalizador heterogéneo que tiene un metal tal como platino (Pt), paladio (Pd), rutenio (Ru), rodio (Rh) y níquel (Ni) llevado sobre un portador tal como carbono, alúmina y tierra de diatomeas; un catalizador de tipo Ziegler formado de una combinación de un compuesto de metal orgánico que incluye metales que pertenecen a los Grupos 8 a 10, tales como níquel y cobalto, un compuesto de organolitio y similares; o un catalizador a base de metalloceno formado de una combinación de un compuesto de bis(ciclopentadienilo) de un metal de transición tal como titanio, zirconio y hafnio y un compuesto de metal orgánico que contiene litio, sodio, potasio, aluminio, zinc y magnesio, en un disolvente saturado a base de hidrocarburo tal como ciclohexano, para el copolímero de bloque.

50

((II) Estado del Producto Hidrogenado de Copolímero de Bloque que Contiene un Grupo Hidroxilo)

Para el producto hidrogenado de un copolímero de bloque que tiene un grupo hidroxilo, el bloque de polímero (B'), se prefiere que por lo menos un tipo de unidades estructurales de enlaces 1,4 derivadas de isopreno y unidades estructurales de enlaces 1,4 derivadas de butadieno, y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 1,4 sea de 30% en moles o más de las unidades estructurales que constituyen el bloque de polímero (B'). También se prefiere que el bloque de polímero (B') tenga por lo menos un tipo de unidades estructurales de enlaces 3,4 derivadas de isopreno y unidades estructurales de enlaces 1,2 derivadas de butadieno, y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 3,4 y las unidades estructurales de enlaces 1,2 sean de menos de 30% en moles que las unidades estructurales que constituyen el bloque de polímero (B').

- 5 El peso molecular promedio en número del producto hidrogenado utilizado como el componente (II) es de 15.000 a 500.000. Si el peso molecular promedio en número está dentro de este intervalo, la composición de polímero termoplástico obtenida puede ser excelente en cualquiera de la fluidez (capacidad de procesamiento de moldeo), las propiedades mecánicas y la transparencia. Desde este punto de vista, el peso molecular promedio en número del producto hidrogenado de un copolímero de bloque con preferencia es de 40.000 a 200.000. La estructura del producto hidrogenado no está limitada a una forma lineal, una forma ramificada, o similares.

[(III) Polímero a Base de Polipropileno]

Los ejemplos del polímero a base de propileno incluyen homo-polipropileno, polipropileno aleatorio, polipropileno de bloque, polipropileno atáctico, polipropileno sindiotáctico y un producto modificado del mismo. Los ejemplos del producto modificado incluyen un producto obtenido por medio del sometimiento de un polímero a base de propileno para injertar la copolimerización con un modificador, y un producto obtenido por medio de la copolimerización de un modificador en la cadena principal de un polímero a base de propileno. Los ejemplos específicos del modificador incluyen ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido citracónico, ácido maleico halogenado, ácido itacónico, ácido cis-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico y ácido endo-cis-biciclo[2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico; ésteres, amidas, e imidas de ácidos dicarboxílicos insaturados; anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídridos maleicos halogenados, anhídrido itacónico, anhídrido cis-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico y anhídrido endo-cis-biciclo[2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico; ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotonico; y ésteres, amidas e imidas de ácidos monocarboxílicos insaturados (tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo y metacrilato de etilo). Entre estos, se prefieren los anhídridos dicarboxílicos insaturados, y se prefiere más el anhídrido maleico, como un modificador.

Entre éstos, desde el punto de vista de la resistencia a la abrasión de la composición de polímero termoplástico, con preferencia se utiliza por lo menos uno seleccionado de homopolipropileno, polipropileno aleatorio y polipropileno de bloque, y con mayor preferencia se utiliza por lo menos uno seleccionado de polipropileno aleatorio y homopolipropileno.

- 35 Los polímeros a base de polipropileno se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

Cuando el caudal de flujo en fusión (MFR, por su sigla en inglés) del polímero a base de propileno medido en las condiciones de 230 °C y 21,18 N es demasiado pequeño, la capacidad de procesamiento de moldeo y la resistencia a la abrasión de la composición de polímero termoplástico tienden a verse afectadas. Por lo tanto, el caudal de flujo en fusión con preferencia es de 0,1 g/10 min o más, y desde el punto de vista de la capacidad de procesamiento de moldeo y la resistencia a la abrasión de la composición de polímero termoplástico, el caudal de flujo en fusión con mayor preferencia está en el intervalo de 1 g/10 min a 100 g/10 min, aún con mayor preferencia en el intervalo de 3 g/10 min a 80 g/10 min, y con preferencia en particular en el intervalo de 15 g/10 min a 60 g/10 min. Además, el MFR es un valor medido de acuerdo con el estándar JIS K 7210.

[(IV) Polímero a Base de Polietileno]

- 45 Los ejemplos del polímero a base de polietileno incluyen homopolímeros de etileno tales como polietilenos de densidad media y polietilenos de baja densidad (LDPE, por su sigla en inglés); copolímeros de etileno/ α -olefina tales como copolímeros de etileno/1-buteno, copolímeros de etileno/1-hexeno, copolímeros de etileno/1-hepteno, copolímeros de etileno/1-octano, copolímeros de etileno/4-metil-1-penteno, copolímeros de etileno/1-noneno y copolímeros de etileno/1-deceno; copolímeros de etileno/acetato de vinilo; copolímeros de etileno/ácido acrílico; copolímeros de etileno/ácido metacrílico; y los productos modificados de los polímeros y copolímeros anteriores. Los ejemplos de los productos modificados incluyen productos obtenidos por medio de la copolimerización de injerto de un polímero a base de etileno con un modificador, y los productos obtenidos por medio de la copolimerización de un modificador en la cadena principal de un polímero a base de etileno. Los ejemplos específicos del modificador incluyen: ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido citracónico, ácidos maleico halogenados, ácido itacónico, ácido cis-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico y ácido endo-cis-biciclo[2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico; ésteres, amidas, e imidas de ácidos dicarboxílicos insaturados; anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados tales como anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídridos maleicos halogenados, anhídrido itacónico, anhídrido cis-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico y anhídrido endo-cis-biciclo[2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico; ácidos

monocarboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotonico; y ésteres, amidas, e imidas de ácidos monocarboxílicos insaturados (tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo y metacrilato de etilo). Entre estos, se prefieren los anhídridos dicarboxílicos insaturados, y se prefiere más el anhídrido maleico, como un modificador.

- 5 Entre estos, como un polímero a base de polietileno, se prefiere un homopolímero de etileno, y se prefiere más un polietileno de baja densidad. Desde los puntos de vista de un equilibrio de la flexibilidad y la resistencia a la abrasión de la composición de polímero termoplástico, un polímero a base de etileno producido por el uso de un catalizador de metaloceno se utiliza con preferencia en particular.

Los polímeros a base de polietileno se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

- 10 Desde los puntos de vista de la flexibilidad y la resistencia a la abrasión, la densidad del polímero a base de polietileno con preferencia es de 0,95 g/cm³ o menos, con mayor preferencia de 0,85 g/cm³ a 0,95 g/cm³, y aún con mayor preferencia de 0,85 g/cm³ a 0,93 g/cm³. Por el uso de un polímero a base de etileno que tiene una densidad de 0,95 g/cm³ o menos, se mejoran la flexibilidad y la resistencia a la abrasión.

(Relación de Contenido de los Componentes (I) a (IV))

- 15 La composición de polímero termoplástico de la presente invención contiene los componentes (I) a (IV) en una relación que satisface las siguientes expresiones (1) a (4):

$$0,03 \leq W(I)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0,9 \quad (1)$$

$$0,03 \leq W(II)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0,9 \quad (2)$$

$$0,03 \leq W(III)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0,9 \quad (3)$$

- 20 $0,03 \leq W(IV)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0,9 \quad (4)$

en la que W(I), W(II), W(III) y W(IV) representan los contenidos de masa del componente (I), el componente (II), el componente (III) y el componente (IV) en la composición de polímero termoplástico, respectivamente.

- 25 En la expresión (1), desde el punto de vista de la resistencia mecánica, el límite inferior de "W(I)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV))" con preferencia es 0,05, con mayor preferencia 0,1, y aún con mayor preferencia 0,15. Además, desde los puntos de vista de la resistencia a la abrasión, la capacidad de moldeo y la transparencia, el límite superior de "W(I)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV))" con preferencia es 0,7, con mayor preferencia 0,5, y aún con mayor preferencia 0,45.

- 30 En la expresión (2), desde los puntos de vista de la resistencia a la abrasión y la transparencia, el límite inferior de "W(II)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV))" con preferencia es 0,05, con mayor preferencia 0,1, y aún con mayor preferencia 0,15. Además, desde el punto de vista de la resistencia mecánica, el límite superior de "W(II)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV))" con preferencia es 0,7, y con mayor preferencia 0,5.

- 35 En la expresión (3), desde el punto de vista de la capacidad de moldeo, el límite inferior de "W(III)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV))" con preferencia es 0,05, con mayor preferencia 0,1, y aún con mayor preferencia 0,2. Además, desde el punto de vista de la capacidad de moldeo, el límite superior de "W(III)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV))" con preferencia es 0,7, con mayor preferencia 0,5, y aún con mayor preferencia 0,4.

- En la expresión (4), desde el punto de vista de la capacidad de moldeo, el límite inferior de "W(IV)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV))" con preferencia es 0,05, y con mayor preferencia 0,072. Además, desde el punto de vista de la capacidad de moldeo, el límite superior de "W(IV)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV))" con preferencia es 0,7, con mayor preferencia 0,5, con mayor preferencia 0,4, aún con mayor preferencia 0,3, y con preferencia en particular 0,2.

- 40 Además, en la composición de polímero termoplástico de la presente invención, la relación de contenido [(I):(II)] (con base en la masa) del componente (I) al componente (II) es de 10:90 a 90:10. Si la relación de contenido está fuera del intervalo, el efecto de mejorar la resistencia a la abrasión y la transparencia es insuficiente. Desde los mismos puntos de vista, la [(I):(II)] (con base en la masa) con preferencia es de 15:85 a 85:15, con mayor preferencia de 20:80 a 80:20, con mayor preferencia de 30:70 a 80:20, aún con mayor preferencia de 30:70 a 70:30, y con preferencia en particular de 40:60 a 70:30.

- 45 Además, en la composición de polímero termoplástico de la presente invención, desde los puntos de vista de la resistencia mecánica, la capacidad de moldeo, la resistencia a la abrasión y la transparencia, la relación de contenido [(III):(IV)] (con base en la masa) del componente (III) al componente (IV) con preferencia es de 40:60 a 90:10, con mayor preferencia de 50:50 a 85:15, y aún con mayor preferencia de 60:40 a 85:15.

- 50 [Otros componentes]

La composición de polímero termoplástico de la presente invención puede contener, además de los componentes (I)

5 a (IV), otros componentes, de acuerdo con lo necesario. Los ejemplos de tales otros componentes incluyen cargas inorgánicas tales como talco, arcilla, mica, silicato de calcio, vidrio, esferas de vidrio huecas, fibras de vidrio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato básico de magnesio, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, borato de zinc, dawsonita, polifosfato de amonio, aluminato de calcio, hidrotalcita, sílice, alúmina, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de estaño, óxido de antimonio, ferrita de bario, ferrita de estroncio, negro de carbono, grafito, fibras de carbono, carbono activado, esferas de carbono huecas, titanato de calcio, titanato zirconato de plomo, carburo de silicio y mica; cargas orgánicas tales como harina de madera y almidón; y pigmentos orgánicos.

10 Además, la composición de polímero termoplástico puede contener otros aditivos tales como un estabilizador térmico, un estabilizador de la luz, un absorbente de ultravioleta, un antioxidante, un lubricante, un agente colorante, un agente antiestático, un retardante de llama, un agente espumante, un repelente de agua, un agente a prueba de agua, una resina de pegajosidad, un agente que imparte conductividad eléctrica, un agente que imparte conductividad de calor, un agente que imparte la propiedad de blindaje de ondas electromagnéticas, un agente fluorescente, un agente antibloqueo y un agente antibacteriano.

15 En un caso en el que la composición de polímero termoplástico de la presente invención contiene otros componentes, el contenido de tales otros componentes no está limitado en particular dentro de un intervalo que no afecte de manera negativa el objeto de la presente invención, pero por lo general cada uno con preferencia es de 30 partes en masa o menos, con mayor preferencia cada 20 partes en masa o menos, y aún con mayor preferencia cada 10 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de los componentes (I) a 20 (IV).

El método para la preparación de la composición de polímero termoplástico no está limitado en particular, y se puede utilizar cualquier método que puede mezclar los componentes de manera homogénea, pero por lo general se utiliza un método de amasado en estado fundido.

25 La composición de polímero termoplástico de la presente invención se puede producir por medio del amasado de los componentes (I) a (IV) y otros componentes que han de añadirse de acuerdo con lo necesario, tal como un extrusor de husillo único, por el uso de un dispositivo de amasado, una extrusora de doble tornillo, una amasadora, un mezclador Banbury, o rodillos, por ejemplo. Este amasado usualmente se lleva a cabo con preferencia a 160 °C a 270 °C, y con preferencia de 160 °C a 230 °C.

30 La composición de polímero termoplástico obtenida de este modo se puede moldear y procesar por cualquiera de diversos métodos de moldeo tales como un método de moldeo por inyección (tal como un método de moldeo por inserción, un método de moldeo de dos colores, un método de moldeo de tipo sándwich y un método de moldeo por inyección de gas) y un método de moldeo por extrusión, un método de moldeo por inflación, un método de moldeo de película de boquilla en forma de T, un método de moldeo por laminado, un método de moldeo por soplado, un método de moldeo hueco, un método de moldeo por compresión y un método de moldeo de tipo calendario.

35 Además, el caudal de flujo en fusión (MFR) de la composición de polímero termoplástico de la presente invención por lo general está en el intervalo de 1 g/10 min a 40 g/10 min, de manera más específica de 2 g/10 min a 35 g/10 min, y aún de manera más específica de 3 g/10 min a 25 g/10 min. Con un MFR dentro de este intervalo, se mejora la capacidad de procesamiento de moldeo.

40 La resistencia a la tracción por lo general está en el intervalo de 25 MPa a 40 MPa, y de manera más específica de 25 MPa a 35 MPa.

La cantidad de abrasión por una prueba de abrasión DIN por lo general está en el intervalo de 60 mm³ a 90 mm³, y de manera más específica de 74 mm³ a 90 mm³.

45 La turbidez por lo general está en el intervalo de 14% a 19%, y de manera más específica de 14,5% a 18,5%. Además, la turbidez da un gran efecto con una disminución de 1%, en particular en las aplicaciones de zapatos o una suela exterior de zapatos.

Además, el MFR, la resistencia a la tracción, la cantidad de abrasión y la turbidez son valores medidos por el método descrito en los Ejemplos.

[Ejemplos]

50 De aquí en adelante, la presente invención se describirá en más detalle a modo de Ejemplos y similares. Sin embargo, la presente invención no está limitada a tales Ejemplos.

Además, los siguientes se utilizan como los componentes respectivos utilizados en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos.

Por otra parte, se determinó el peso molecular promedio en número como un valor relativo a poliestireno como un estándar por medio de la realización de una medición por cromatografía de permeación en gel (GPC) llevada a cabo

bajo las siguientes condiciones.

(Condiciones de medición por GPC)

Columna: "TSKgel G4000HXL" (nombre comercial) x 2, producto de Tosoh Corporation (temperatura de la columna: 40 °C)

5 Fase móvil: tetrahidrofurano (caudal de flujo: 1 ml/min)

Detector: refractómetro diferencial (un detector de múltiples longitudes de onda (longitud de onda de detección: 254 nm) además está conectado)

Material estándar: poliestireno estándar TSK, producto de Tosoh Corporation

Concentración de la muestra: 0,06% en masa

10 [Producción de Producto Hidrogenado de Copolímero de Bloque (I)]

[Ejemplo de Producción 1] Producción de Copolímero de Bloque Hidrogenado (I)-1

15 Un contenedor a presión equipado con un agitador, que se había purgado con nitrógeno, se cargó con 90,9 g de α -metilestireno, 138 g de ciclohexano, 15,2 g de metilciclohexano y 3,1 g de tetrahidrofurano. Al líquido mezclado se añadieron 9,4 ml de sec-butil litio (una solución 1,3 M de ciclohexano), y la mezcla se sometió a polimerización a -10 °C durante 3 horas, para formar de este modo un bloque de polímero (A). El peso molecular promedio en número (Mn) de poli- α -metilestireno (bloque de polímero (A)) después de 3 horas desde el inicio de la polimerización era de 6.600 y la tasa de conversión de la polimerización de α -metilestireno era de 89%.

20 Posteriormente, se añadieron 23 g de butadieno al líquido mezclado de reacción, la mezcla se agitó a -10 °C durante 30 minutos y se polimerizó, y después se añadieron 930 g de ciclohexano a la misma. La tasa de conversión de la polimerización de α -metilestireno en este punto era de 89%. El peso molecular promedio en número (medición por medio de GPC, con respecto al poliestireno como un estándar) del bloque de polibutadieno (b1) formado de este modo era de 3.700 y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 1,4 de acuerdo con lo determinado por medio de la medición de RMN de ^1H era de 19% en moles.

25 A continuación, se añadieron 141,3 g de butadieno al líquido de reacción y la mezcla se sometió a una reacción de polimerización a 50 °C durante 2 horas. El peso molecular promedio en número (Mn) del bloque de polibutadieno (b2) del copolímero de bloque (estructura: A-b1-b2) muestreado en este punto era de 29.800, y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 1,4 de acuerdo con lo determinado por medio de la medición de RMN de ^1H era de 60% en moles.

30 Posteriormente, a esta solución de reacción de polimerización se añadieron 12,2 ml de diclorodimetilsilano (una solución 0,5 M de tolueno), y la mezcla se agitó a 50 °C durante 1 hora, para obtener de este modo un copolímero de tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno. La eficiencia de acoplamiento en este punto se calculó a partir de la relación entre el área de absorción UV en la GPC llevada a cabo en el producto acoplado (un copolímero de tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno: A-b1-b2-X-b2-b1-A; en la que X representa un residuo del agente de acoplamiento (-Si(Me₂)-), el peso molecular promedio en número (Mn) = 81.000) y el área de absorción UV en la GPC llevada a cabo en el copolímero de bloque sin reaccionar (un copolímero de bloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno: A-b1-b2, el peso molecular promedio en número (Mn) = 41.000), y se encontró que la eficiencia de acoplamiento era de 94% en masa. Además, los resultados del análisis de RMN de ^1H mostraron que el contenido de los bloques de poli- α -metilestireno en el copolímero de tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno era de 33% en masa y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 1,4 en el bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) como un todo, es decir, los bloques (b1) y (b2) era de 56% en moles.

45 Un catalizador de hidrogenación de tipo Ziegler formado a partir de octilato de níquel y trietilaluminio se añadió a la solución de reacción de polimerización obtenida en una atmósfera de hidrógeno, y la mezcla se sometió a una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 0,8 MPa y 80 °C durante 5 horas, para obtener de este modo un producto hidrogenado del copolímero de tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno (de aquí en adelante, abreviado como un copolímero de bloque hidrogenado (I)-1).

50 El copolímero de bloque hidrogenado obtenido (I)-1 se sometió a una medición por medio de GPC y los resultados de la misma demostraron que el componente principal era un producto hidrogenado (producto acoplado) del copolímero de tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno que tenía un peso molecular superior pico (Mt) = 81.000, un peso molecular promedio en número (Mn) = 78.700, un peso molecular promedio en peso (Mw) = 79.500, y Mw/Mn = 1,01, y que el copolímero de bloque hidrogenado (I)-1 contenía el producto acoplado en una cantidad de 94% en masa de acuerdo con lo determinado a partir de la relación de las áreas de absorción UV (254 nm) en la GPC. Además, la tasa de hidrogenación del bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) que contenía los bloques (b1) y (b2) era de 97% en moles de acuerdo con lo determinado por medio

de la medición de RMN de ^1H .

[Ejemplo de Producción 2] Producción de Copolímero de Bloque Hidrogenado (I)-2

Un contenedor a presión equipado con un agitador, que se había purgado con nitrógeno, se cargó con 90,9 g de α -metilestireno, 138 g de ciclohexano, 15,2 g de metilciclohexano y 3,1 g de tetrahidrofurano. Al líquido mezclado se añadieron 2,35 ml de sec-butil litio (una solución 1,3 M de ciclohexano), y la mezcla se sometió a polimerización a -10 °C durante 3 horas, para formar de este modo un bloque de polímero (A). El peso molecular promedio en número (Mn) de poli- α -metilestireno (bloque de polímero (A)) después de 3 horas desde el inicio de la polimerización era de 30.000 y la tasa de conversión de la polimerización de α -metilestireno era de 89%.

Posteriormente, se añadieron 23 g de butadieno al líquido mezclado de reacción, la mezcla se agitó a -10 °C durante 30 minutos y se polimerizó, y después se añadieron 930 g de ciclohexano a la misma. La tasa de conversión de la polimerización de α -metilestireno en este punto era de 89%. El peso molecular promedio en número (medición por medio de GPC, con respecto al poliestireno como un estándar) del bloque de polibutadieno (b1) formado de este modo era de 14.700 y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 1,4 de acuerdo con lo determinado por medio de la medición de RMN de ^1H era de 19% en moles.

A continuación, se añadieron 141,3 g de butadieno al líquido de reacción y la mezcla se sometió a una reacción de polimerización a 50 °C durante 2 horas. El peso molecular promedio en número (Mn) del bloque de polibutadieno (b2) del copolímero de bloque (estructura: A-b1-b2) muestreado en este punto era de 102.000, y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 1,4 de acuerdo con lo determinado por medio de la medición de RMN de ^1H era de 60% en moles.

Posteriormente, a esta solución de reacción de polimerización se añadieron 2,9 ml 15 de diclorodimetilsilano (una solución 0,5 M de tolueno), y la mezcla se agitó a 50 °C durante 1 hora, para obtener de este modo un copolímero de tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno. La eficiencia de acoplamiento en este punto se calculó a partir de la relación entre el área de absorción UV en la GPC llevada a cabo en el producto acoplado (un copolímero de tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno: A-b1-b2-X-b2-b1-A; en la que X representa un residuo del agente de acoplamiento (-Si(Me₂)-), el peso molecular promedio en número (Mn) = 310.000) y el área de absorción UV en la GPC llevada a cabo en el copolímero de bloque sin reaccionar (un copolímero de bloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno: A-b1-b2, el peso molecular promedio en número (Mn) = 154.000), y se encontró que la eficiencia de acoplamiento era de 94% en masa. Además, los resultados del análisis de RMN de ^1H mostraron que el contenido de los bloques de poli- α -metilestireno en el copolímero de tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno era de 33% en masa y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 1,4 en el bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) como un todo, es decir, los bloques (b1) y (b2) era de 56% en moles.

Un catalizador de hidrogenación de tipo Ziegler formado a partir de octilato de níquel y trietilaluminio se añadió a la solución de reacción de polimerización obtenida en una atmósfera de hidrógeno, y la mezcla se sometió a una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 0,8 MPa y 80 °C durante 5 horas, para obtener de este modo un producto hidrogenado del copolímero de tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno (de aquí en adelante, abreviado como un copolímero de bloque hidrogenado (I)-2).

El copolímero de bloque hidrogenado obtenido (I)-2 se sometió a una medición por medio de GPC y los resultados de la misma demostraron que el componente principal era un producto hidrogenado (producto acoplado) del copolímero de tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno que tenía un peso molecular superior pico (Mt) = 320.000, un peso molecular promedio en número (Mn) = 317.000, un peso molecular promedio en peso (Mw) = 318.500, y Mw/Mn = 1,01, y que el copolímero de bloque hidrogenado (I)-2 contenía el producto acoplado en una cantidad de 94% en masa de acuerdo con lo determinado a partir de la relación de las áreas de absorción UV (254 nm) en la GPC. Además, la tasa de hidrogenación del bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) que contenía los bloques (b1) y (b2) era de 97% en moles de acuerdo con lo determinado por medio de la medición de RMN de ^1H .

[Ejemplo de Producción 3] Producción de Copolímero de Bloque Hidrogenado (I)-3

Un contenedor a presión equipado con un agitador, que se había purgado con nitrógeno, se cargó con 90,9 g de α -metilestireno, 138 g de ciclohexano, 15,2 g de metilciclohexano y 5,7 g de tetrahidrofurano. Al líquido mezclado se añadieron 9,4 ml de sec-butil litio (una solución 1,3 M de ciclohexano), y la mezcla se sometió a polimerización a -10 °C durante 3 horas, para formar de este modo un bloque de polímero (A). El peso molecular promedio en número (Mn) de poli- α -metilestireno (bloque de polímero (A)) después de 3 horas desde el inicio de la polimerización era de 6,600 y la tasa de conversión de la polimerización de α -metilestireno era de 89%.

Posteriormente, se añadieron 23 g de butadieno al líquido mezclado de reacción, la mezcla se agitó a -10 °C durante 50 minutos y se polimerizó, y después se añadieron 930 g de ciclohexano a la misma. La tasa de conversión de la polimerización de α -metilestireno en este punto era de 89%. El peso molecular promedio en número (medición por medio de GPC, con respecto al poliestireno como un estándar) del bloque de polibutadieno (b1) formado de este modo era de 4.400 y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 1,4 de acuerdo con lo determinado por

medio de la medición de RMN de ^1H era de 19% en moles.

A continuación, se añadieron 141,3 g de butadieno al líquido de reacción y la mezcla se sometió a una reacción de polimerización a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. El peso molecular promedio en número (M_n) del bloque de polibutadieno (b2) del copolímero de bloque (estructura: A-b1-b2) muestreado en este punto era de 29.800, y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 1,4 de acuerdo con lo determinado por medio de la medición de RMN de ^1H era de 52% en moles.

Posteriormente, a esta solución de reacción de polimerización se añadieron 12,2 ml de diclorodimetilsilano (una solución 0,5 M de tolueno), y la mezcla se agitó a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora, para obtener de este modo un copolímero de tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno. La eficiencia de acoplamiento en este punto se calculó a partir de la relación entre el área de absorción UV en la GPC llevada a cabo en el producto acoplado (un copolímero de tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno: A-b1-b2-X-b2-b1-A; en la que X representa un residuo del agente de acoplamiento (-Si(Me₂)-), el peso molecular promedio en número (M_n) = 81.000) y el área de absorción UV en la GPC llevada a cabo en el copolímero de bloque sin reaccionar (un copolímero de bloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno: A-b1-b2, el peso molecular promedio en número (M_n) = 41000), y se encontró que la eficiencia de acoplamiento era de 94% en masa. Además, los resultados del análisis de RMN de ^1H mostraron que el contenido de los bloques de poli- α -metilestireno en el copolímero de tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno era de 33% en masa y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 1,4 en el bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) como un todo, es decir, los bloques (b1) y (b2) era de 47% en moles.

Un catalizador de hidrogenación de tipo Ziegler formado a partir de octilato de níquel y trietilaluminio se añadió a la solución de reacción de polimerización obtenida en una atmósfera de hidrógeno, y la mezcla se sometió a una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 0,8 MPa y $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas, para obtener de este modo un producto hidrogenado del copolímero de tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno (de aquí en adelante, abreviado como un copolímero de bloque hidrogenado (I)-3).

El copolímero de bloque hidrogenado obtenido (I)-3 se sometió a una medición por medio de GPC y los resultados de la misma demostraron que el componente principal era un producto hidrogenado (producto acoplado) del copolímero de tribloque de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno que tenía un peso molecular superior pico (M_t) = 81.000, un peso molecular promedio en número (M_n) = 78.700, un peso molecular promedio en peso (M_w) = 79.500, y $M_w/M_n = 1,01$, y que el copolímero de bloque hidrogenado (I)-3 contenía el producto acoplado en una cantidad de 94% en masa de acuerdo con lo determinado a partir de la relación de las áreas de absorción UV (254 nm) en la GPC. Además, la tasa de hidrogenación del bloque de polibutadieno (el bloque de polímero (B)) que contenía los bloques (b1) y (b2) era de 97% en moles de acuerdo con lo determinado por medio de la medición de RMN de ^1H .

[Ejemplo de Producción 4] Producción de Copolímero de Bloque Hidrogenado (I')-4 [Comparativo]

Un contenedor a presión equipado con un agitador, que se había purgado con nitrógeno, se cargó con 81 g de estireno, 1100 g de ciclohexano y 3,1 g de tetrahydrofurano. A esta solución se añadieron 9,4 ml de sec-butil litio (una solución 1,3 M de ciclohexano), y la mezcla se sometió a polimerización a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Posteriormente, a esta mezcla de reacción se añadieron 164,3 g de butadieno, y la mezcla se sometió a polimerización a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. A continuación, a esta mezcla de reacción se añadieron además 12,2 ml de diclorodimetilsilano (una solución 0,5 M de tolueno), y la mezcla se agitó a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora, para obtener de este modo un líquido mezclado de reacción que incluía un copolímero de tribloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno. Además, los resultados del análisis de RMN de ^1H mostraron que el contenido de los bloques de poliestireno en el copolímero de tribloque de poliestireno era de 33% en masa y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 1,4 en el bloque de polibutadieno era de 60% en moles.

Un catalizador de hidrogenación que incluía octilato de níquel y trietilaluminio se añadió a la mezcla de reacción, y la mezcla se sometió a una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 0,8 MPa y $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas, para obtener de este modo un producto hidrogenado de copolímero de bloque (de aquí en adelante, abreviado como un copolímero de bloque hidrogenado (I')-4).

El peso molecular promedio en número (M_n) del copolímero de bloque hidrogenado obtenido (I')-4 era de 85.000, y la tasa de hidrogenación del bloque de polibutadieno era de 98% en moles.

[Producto Hidrogenado de Bloque de Copolímero que Tiene un Grupo Hidroxilo (II)]

[Ejemplo de Producción 5] Producción de Copolímero de Bloque Hidrogenado (II)-1

Un contenedor a presión equipado con un agitador se cargó con 50 kg de ciclohexano, 1.400 g de estireno y 210 g de sec-butil litio (10% en masa, una solución de ciclohexano), y la mezcla se sometió a polimerización a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos. Posteriormente, se añadieron 7.200 g de una mezcla (50/50 (relación de masa)) de isopreno y butadieno a la misma, y la mezcla se polimerizó durante 60 minutos. Se añadió de manera adicional 1.400 g de estireno y la mezcla se polimerizó durante 60 minutos. Después, se añadieron 14 g de óxido de etileno a la misma y

5 finalmente se añadió metanol a la mezcla para terminar la reacción de polimerización, para sintetizar de ese modo un copolímero de tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno que tiene un grupo hidroxilo en un extremo del bloque de polímero de poliestireno en un lado. El copolímero de bloque obtenido se hidrogenó por el mismo método que en el Ejemplo de Producción 1 para obtener un producto hidrogenado de un copolímero de bloque [de aquí en adelante, abreviado como un copolímero de bloque hidrogenado (II)-1].

10 El copolímero de bloque hidrogenado obtenido (II)-1 se sometió a una medición por medio de GPC y los resultados de la misma demostraron que el componente principal tenía un peso molecular superior pico (Mt) = 53.200, un peso molecular promedio en número (Mn) = 51.700, un peso molecular promedio en peso (Mw) = 52.200, y Mw/Mn = 1,01. Además, el peso molecular promedio en número (Mn) del bloque de poliestireno (A') era de 4.500. Además, los resultados del análisis de RMN de ¹H mostraron que el contenido de los bloques de poliestireno en el copolímero de tribloque de poliestireno era de 28% en masa y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 1,4 en el bloque de poli(isopreno/butadieno) era de 93% en moles, el número de los grupos hidroxilo terminales por molécula era de 0,83, y la tasa de hidrogenación era de 98% en moles.

[Ejemplo de Producción 6] Producción de Copolímero de Bloque Hidrogenado (II')-2 [Comparativo]

15 Un contenedor a presión equipado con un agitador se cargó con 50 kg de ciclohexano, 1.400 g de estireno y 210 g de sec-butil litio (10% en masa, una solución de ciclohexano), y la mezcla se sometió a polimerización a 60 °C durante 60 minutos. Posteriormente, se añadieron 7.200 g de una mezcla (50/50 (relación de masa)) de isopreno y butadieno a la misma, y la mezcla se polimerizó durante 60 minutos. Se añadió de manera adicional 1,400 g de estireno y la mezcla se polimerizó durante 60 minutos. Luego, finalmente se añadió metanol a la mezcla para 20 terminar la reacción, para sintetizar de ese modo un copolímero de tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno que no tiene grupo hidroxilo en un extremo del mismo. El copolímero de bloque obtenido se hidrogenó por el mismo método que en el Ejemplo de Producción 1 para obtener un producto hidrogenado de un copolímero de bloque [de aquí en adelante, abreviado como un copolímero de bloque hidrogenado (II')-2].

25 El copolímero de bloque hidrogenado obtenido (II')-2 se sometió a una medición por medio de GPC y los resultados de la misma demostraron que el componente principal tenía un peso molecular superior pico (Mt) = 55.500, un peso molecular promedio en número = 54.000, un peso molecular promedio en peso (Mw) = 54.500, y Mw/Mn = 1,01. Además, el peso molecular promedio en número (Mn) del bloque de poliestireno (A') era de 4,600. Además, los resultados del análisis de RMN de ¹H mostraron que el contenido de los bloques de poliestireno en el copolímero de tribloque de poliestireno era de 30% en masa y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 1,4 en el 30 bloque de poli(isopreno/butadieno) era de 93% en moles y la tasa de hidrogenación era de 98% en moles.

Aquí, las propiedades físicas de los copolímeros de bloque hidrogenados obtenidos en los Ejemplos de Producción 1 a 6 se resumen en la Tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	Copolímero de bloque hidrogenado	Estructura	Peso molecular promedio en número (Mn)	Tasa de hidrogenación (% en moles)	Cantidad (% en moles) de enlaces 1,4	Relación de contenido (% en moles) de grupos hidroxilo en un extremo	
Ejemplo de producción	1	(I)-1	mS-EB-mS	78.700	97	56	0
	2	(I)-2	mS-EB-mS	317.000	97	56	0
	3	(I)-3	mS-EB-mS	78.700	97	47	0
	4	(I')-4	S-EB-S	85.000	98	60	0
	5	(II)-1	S-EEP-S	51.700	98	93	92
	6	(II')-2	S-EEP-S	54.000	98	93	0

35

<Abreviaturas en la Descripción de Estructuras>

Bloque de polímero (A) o (A')

mS: bloque de Poli(α-metilestireno)

S: Bloque de poliestireno

40 Bloque de polímero (B) o (B')

EB: Bloque de polibutadieno hidrogenado

EEP: Bloque de poli(isopreno/butadieno) hidrogenado

[(III) Polímero a Base de Polipropileno]

((III)-1)

5 Homopolipropileno "J108M" (MFR [230 °C, una carga de 21,18 N]: 45 g/10 min, una densidad de 0,91 g/cm³, fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.)

((III)-2)

Polipropileno aleatorio "J226T" (MFR [230 °C, una carga de 21,18 N]: 20 g/10 min, una densidad de 0,91 g/cm³, fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.)

[(IV) Polímero a Base de Polietileno]

10 ((IV)-1)

Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) "UJ990" (MFR [230 °C, una carga de 2,16 kg (21,18 N)]: 35 g/10 min, una densidad de 0,94 g/cm³, fabricado por Japan polyethylene Corporation)

((IV)-2)

15 Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) "SUMIKATHENE EFV402" (MFR [230 °C, una carga de 2,16 kg (21,18 N)]: 4,0 g/10 min, una densidad de 0,92 g/cm³, a base de metaloceno, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.)

<Ejemplos 1 a 9 y Ejemplos Comparativos 1 a 4>

20 Los componentes respectivos se mezclaron en las relaciones de masa mostradas en la Tabla 2, se mezclaron de manera simultánea por el uso de un mezclador Henschel, se amasaron en estado fundido por el uso de un extrusor de tornillo gemelo "TEM-35B" (fabricado por Toshiba Machine Co., Ltd.) en las condiciones de 230 °C y una velocidad de rotación del tornillo 200 rpm, extrusado en forma de hebra, y luego se cortó para obtener una composición de polímero termoplástico en forma de un pélet.

25 Con el fin de medir las respectivas propiedades físicas de la composición de polímero termoplástico obtenida, se utilizó el pélet, de acuerdo con lo necesario, para producir un artículo moldeado predeterminado bajo las condiciones de una temperatura de cilindro de 230 °C y una temperatura del molde de 40 °C, por el uso de un aparato de moldeo por inyección "IS-55 EPN" (fabricado por Toshiba Machine Co., Ltd.) y, a continuación, las respectivas propiedades físicas se midieron y se evaluaron de la siguiente manera. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

(1) Medición del Caudal de Flujo en Fusión (MFR)

30 El pélet de la composición de polímero termoplástico se utilizó para medir el MFR (g/10 min) bajo las condiciones de 230 °C y una carga de 2,16 kg (21,18 N) de acuerdo con el estándar JIS K 7210, y el valor medido se utilizó como un indicador de la capacidad de procesamiento de moldeo. Un MFR más alto indica una capacidad de procesamiento de moldeo superior.

(2) Medición de la Turbidez

35 Un espécimen moldeado a un espesor de 2 mm se utilizó para medir una turbidez (de acuerdo con el estándar JIS K 7125) por un medidor de turbidez "HR-100" (fabricado por Research Laboratory color Murakami). Un valor inferior indica una transparencia superior.

(3) Medición de la Cantidad de Abrasión

40 La resistencia a la abrasión de los artículos moldeados de las composiciones de polímero termoplástico obtenidas en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos anteriores se investigó por el uso de un probador de abrasión DIN (nombre comercial, "medidor de abrasión DIN GT-7012-D", fabricado por GOTECHTESTINGMACHINES) de acuerdo con el estándar JIS K 6264-2.

45 Este probador de abrasión DIN es un probador que implica la rotación de un tambor que tiene un diámetro de 150 mm y una anchura de 460 mm, mientras que se enrolla en un papel abrasivo con # 60, contra la superficie, a una velocidad de 0,32 m/seg, una muestra para una prueba de abrasión se presionó en el papel abrasivo del tambor a una carga de 10 N. Con el fin de suavizar la superficie abrasiva durante la prueba, la abrasión preliminar se llevó a cabo con antelación. Para la abrasión preliminar, la muestra para una prueba de abrasión se presionó sobre el tambor a 20 m bajo una atmósfera a 23°C. Después de ello, se midió el peso de la muestra para una prueba de abrasión después de la abrasión preliminar y se llevó a cabo la presente prueba. En la presente prueba, después de presionar la muestra a 40 m después de la abrasión preliminar en el tambor, se midió el peso. Una diferencia entre el peso antes de la presente prueba y el peso después de que se determinó la presente prueba (esta diferencia se conoce como un peso de abrasión). Además, con el fin de evitar el efecto del estado de abrasión del papel abrasivo,

50

el peso de abrasión de caucho estándar también se midió en el mismo procedimiento que se ha descrito con anterioridad.

5 Aquí, cuando el peso de abrasión de caucho estándar se define como W_1 , el peso de abrasión de la muestra para una prueba de abrasión se define como W_2 , y la gravedad específica de la muestra para una prueba de abrasión se define como S, el volumen de abrasión A (mm^3) de cada una de las muestras para una prueba de abrasión se determina por la siguiente ecuación. A propósito, como el valor del volumen de abrasión A (cantidad de abrasión) es más pequeño, la resistencia a la abrasión es superior.

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

(4) Medición de la Resistencia a la Tracción en la Rotura (T_b)

10 Una hoja se preparó por el mismo moldeo por inyección como en el caso anterior de evaluación de la resistencia a la abrasión de la composición de polímero termoplástico, y una pesa de gimnasia Núm. 5 espécimen tipo de acuerdo con el estándar JIS K 6251 se perforó de la hoja. Para la muestra obtenida, una prueba de tracción se llevó a cabo bajo las condiciones de 23°C, una velocidad de tracción de 500 mm/min, y una distancia entre mandriles de 5 cm, y se midió la resistencia a la tracción en la rotura.

15 [Tabla 2]

Componente		Ejemplo									Ejemplo Comparativo			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
(I)	Copolímero de bloque hidrogenado (I)-1	30	15			30	30	10	40	50	60			30
	Copolímero de bloque hidrogenado (I)-2			30										
	Copolímero de bloque hidrogenado (I)-3				30									
	Copolímero de bloque hidrogenado (I)-4												30	
(II)	Copolímero de bloque hidrogenado (II)-1	30	45	30	30	30	30	50	20	10		60	30	
	Copolímero de bloque hidrogenado (II)-2													30
(III)	Polímero a base de Polipropileno (III)-1	30	30	30	30		30	30	30	30	30	30	30	30
	Polímero a base de Polipropileno (III)-2					30								
(VI)	Polímero a base de Polietileno (VI)-1	10	10	10	10	10		10	10	10	10	10	10	10
	Polímero a base de Polietileno (VI)-2						10							
Resultados de la medición	Caudal de Flujo en Fusión (g/10 min)	13	17	3	25	13	13	18	11	10	6,7	20	5,1	14
	Turbidez (%)	15,9	16,4	18	15	17	14,8	17,9	16,2	17,8	18,4	18,4	18,7	19
	Cantidad de agua (mm^3)	81,4	82,6	75,0	80,0	81,0	81,0	89,8	83,3	87,2	92,8	98,3	103	100
	Resistencia a la tracción (MPa)	32	29	30	29	30	31	25	32	33	33	21	27	26

20 De la Tabla 2, se puede observar que la composición de polímero termoplástico de la presente invención tiene alta resistencia a la tracción y también tiene tanto alta resistencia a la abrasión como alta transparencia. En particular, con referencia a las Figs. 1 y 2 que muestra los resultados de los Ejemplos 1 y 2, y los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3, se puede observar que el efecto de mejorar la transparencia y la resistencia a la abrasión se exhibe notablemente.

25 La composición de polímero termoplástico de la presente invención se puede utilizar eficazmente, haciendo uso de sus características, en una amplia gama de aplicaciones tales como, por ejemplo, interior de automóviles y partes exteriores, tales como paneles de instrumentos, botas de cremallera y piñón, botas de suspensión, botas de junta de velocidad constante, parachoques, molduras laterales, burletes, guardabarros, emblemas, asientos de cuero, tapetes, reposabrazos, fundas de colchón de aire, cubiertas de volante, molduras de línea de correa, monturas de flash, engranajes y perillas; mangueras y tubos tales como mangueras de presión, mangueras de incendios, mangueras para recubrimiento, mangueras de lavadoras, tubos de combustible, tubos de aceite hidráulico y neumático y tubos para diálisis; materiales para diversos productos (tales como tijeras, destornilladores, cepillos de dientes, bolígrafos y cámaras); partes de artículos del Hogar tales como juntas de nevera, parachoques de aspiradoras, láminas de protección de teléfonos celulares y organismos resistentes al agua; piezas de máquinas de negocios tales como rodillos de alimentación y rodillos de bobinado para máquinas de copiar; muebles, tales como hojas de sofá y sillas; partes tales como cubiertas de conmutación, ruedas, tapones y caucho de pierna; materiales de construcción tales como placas de acero revestidas y laminados de contrachapado recubiertos; artículos deportivos, tales como gafas de natación, snorkels, palos de esquí, botas de esquí, botas de snowboard, esquí o snowboard de materiales superficiales, cubiertas de pelotas de golf, varios zapatos y varias suelas exteriores;

5 suministros médicos tales como juntas de jeringas y tubos de rodadura; materiales industriales tales como cintas transportadoras, correas de transmisión eléctricas, rollos granuladores; partes estirables de productos sanitarios tales como pañales de papel, cataplasmas y vendas; aplicaciones de banda, tales como cintas para el pelo, pulseras, correas de reloj y bandas de gafas; otros bienes tales como cadenas para la nieve, revestimientos de alambre, bandejas, películas, láminas, papelería, juguetes y artículos diversos para uso diario.

Entre ellos, la composición de polímero termoplástico es en particular útil para artículos de deporte, de manera específica, zapatos y una suela exterior de zapatos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero termoplástico que comprende:

(I) un producto hidrogenado de un copolímero de bloque que tiene un bloque de polímero (A) que contiene principalmente unidades de α -metilestireno y un bloque de polímero (B) que contiene principalmente unidades de compuesto de dieno conjugado, en el que el copolímero de bloque tiene un peso molecular promedio en número de 30.000 a 500.000;

(II) un producto hidrogenado de un copolímero de bloque que tiene un bloque de polímero (A') que contiene principalmente unidades de compuesto aromático de vinilo distinto de α -metilestireno y un bloque de polímero (B') que contiene unidades de compuesto de dieno conjugado en una cantidad de 90% en masa o más con base en la masa total del bloque de polímero (B'), en la que el copolímero de bloque tiene un peso molecular promedio en número de 15.000 a 500.000 y tiene un grupo hidroxilo;

(III) un polímero a base de polipropileno; y

(IV) un polímero a base de polietileno

en una relación que satisface las siguientes expresiones (1) a (4), en las que la relación de masa [(I):(II)] del componente (I) al componente (II) es de 10:90 a 90:10:

$$0,03 \leq W(I)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0,9 \quad (1)$$

$$0,03 \leq W(II)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0,9 \quad (2)$$

$$0,03 \leq W(III)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0,9 \quad (3)$$

$$0,03 \leq W(IV)/(W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0,9 \quad (4)$$

en la que W(I), W(II), W(III) y W(IV) representan los contenidos de masa del componente (I), el componente (II), el componente (III) y el componente (IV) en la composición de polímero termoplástico, respectivamente.

2. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1, en la que en el componente (I), el peso molecular promedio en número del bloque de polímero (A) es de 1.000 a 50.000, y el bloque de polímero (B) incluye un bloque (b1) con un peso molecular promedio en número de 1.000 a 30.000, en la que el contenido de unidades estructurales de enlaces 1,4 en las unidades de compuesto de dieno conjugado es de menos de 30% en moles, y un bloque (b2) con un peso molecular promedio en número de 10.000 a 400.000, en el que el contenido de unidades estructurales de enlaces 1,4 en las unidades de compuesto de dieno conjugado es de 30% en moles o más.

3. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el bloque de polímero (B') en el componente (II) tiene por lo menos una de unidades estructurales de enlaces 1,4 derivadas de isopreno y unidades estructurales de enlaces 1,4 derivadas de butadieno, y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 1,4 es de 30% en moles o más de las unidades estructurales que constituyen el bloque de polímero (B').

4. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el bloque de polímero (B') en el componente (II) tiene por lo menos una de unidades estructurales de enlaces 3,4 derivadas de isopreno y unidades estructurales de enlaces 1,2 derivadas de butadieno, y el contenido de las unidades estructurales de enlaces 3,4 y las unidades estructurales de enlaces 1,2 es de menos de 30% en moles que las unidades estructurales que constituyen el bloque de polímero (B').

5. La composición de polímero termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el contenido del bloque de polímero (A') en el copolímero de bloque es de 20% en masa a 40% en masa, con base en la masa total de los bloques de polímero (A') y (B').

6. Zapatos, en los que la composición de polímero termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 se utiliza en por lo menos una parte de los mismos.

7. Una suela exterior, en la que la composición de polímero termoplástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 se utiliza en por lo menos una parte de la misma.

FIG. 1

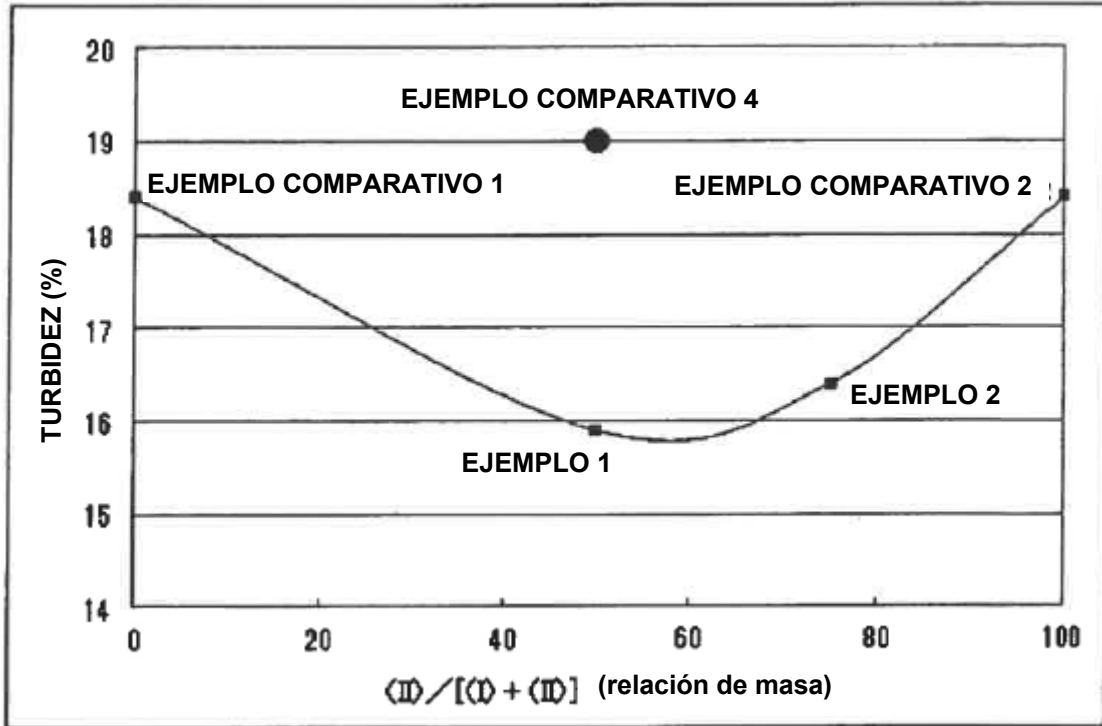


FIG. 2

