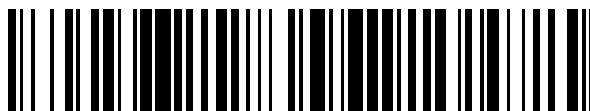


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 766 848**

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

C08F 36/22 (2006.01)

C08L 47/00 (2006.01)

C08C 19/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2013 PCT/JP2013/065290**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13183570**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2013 E 13801356 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 2860198**

54 Título: **Copolímero de bloques hidrogenado y método para producirlo**

30 Prioridad:

08.06.2012 JP 2012131178

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
15.06.2020

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (50.0%)
1621, Sakazu Kurashiki-shi
Okayama 710-0801, JP y
AMYRIS, INC. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**UEHARA, YOSUKE y
SASAKI, HIROMITSU**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 766 848 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

Copolímero de bloques hidrogenado y método para producirlo

La presente invención se refiere a un copolímero de bloques hidrogenado que contiene una unidad de monómero derivado del farneseno, y a un procedimiento para producirlo.

- 5 Los copolímeros de bloques hidrogenados constituidos por un bloque de polímero que contiene una unidad constitucional derivada de un compuesto vinílico aromático y un bloque de polímero que contiene una unidad constitucional derivada de un dieno conjugado exhiben propiedades similares a las de los cauchos vulcanizados sin someter los copolímeros a vulcanización, es decir, tienen excelentes propiedades de amortiguación, flexibilidad, elasticidad del caucho y resistencia a la intemperie, y por lo tanto se han utilizado ampliamente en aplicaciones tales como artículos diversos, piezas para automóviles y diversas piezas industriales.

Los copolímeros de bloques hidrogenados se producen, por ejemplo, sometiendo un copolímero de bloques obtenido polimerizando secuencialmente un compuesto vinílico aromático y un dieno conjugado tal como isopreno y butadieno a hidrogenación (por ejemplo, consúltase PTL1 y PTL2).

- 15 Para lo presente, PTL3 y PTL4 describen un polímero de β -farneseno, pero no hacen un estudio suficiente sobre las propiedades prácticas del mismo.

Lista de citas

Bibliografía de patentes

PTL1: Documento JP 2777239B

PTL2: Documento JP 2010-090267A

- 20 PTL3: Documento JP 2012-502135A

PTL4: Documento JP 2012-502136A

Los copolímeros de bloques hidrogenados descritos en PTL1 y PTL2 tienen excelentes propiedades de amortiguación, flexibilidad, elasticidad del caucho y resistencia a la intemperie, pero sus propiedades aún tienen que mejorarse.

- 25 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo copolímero de bloques hidrogenado que tenga varias propiedades aún más excelentes como se describió anteriormente, y un procedimiento para producir el mismo.

De acuerdo con la presente invención, el objetivo anterior se puede lograr mediante los siguientes aspectos de la presente invención.

- 30 [1] Un copolímero de bloques hidrogenado que incluye un bloque de polímero (A) que contiene una unidad constitucional derivada de un compuesto vinílico aromático y un bloque de polímero (B) que contiene de 1 a 100% en masa de una unidad constitucional (b1) derivada de farneseno y de 99 a 0% en masa de una unidad constitucional (b2) derivada de un dieno conjugado distinto del farneseno, en el que en el bloque de polímero (B) se hidrogenan de 70 a 100% en moles de enlaces dobles carbono-carbono.

[2] Un procedimiento para producir el copolímero de bloques hidrogenado que incluye las etapas de:

- 35 Una etapa de polimerización mediante polimerización aniónica para obtener un copolímero de bloques que contiene el bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B); y

Una etapa de hidrogenación para hidrogenar de 70 a 100% en moles de dobles enlaces carbono-carbono en el bloque de polímero (B) contenido en el copolímero de bloques.

- 40 Según la presente invención, es posible proporcionar un copolímero de bloques hidrogenado que tenga excelentes propiedades de amortiguación, flexibilidad, elasticidad del caucho y resistencia a la intemperie, y un procedimiento para producir el copolímero de bloques hidrogenado.

Copolímero de bloques hidrogenado

- 45 El copolímero de bloques hidrogenado según la presente invención está en forma de un copolímero de bloques que incluye un bloque de polímero (A) que contiene una unidad constitucional derivada de un compuesto vinílico aromático y un bloque de polímero (B) que contiene de 1 a 100% en masa de una unidad constitucional (b1) derivada del farneseno y de 99 a 0% en masa de una unidad constitucional (b2) derivada de un dieno conjugado distinto del farneseno (en lo sucesivo denominado "copolímero de bloques (P)"), en el que en el bloque de polímero (B) se hidrogenan del 70 al 100% en moles de dobles enlaces carbono-carbono (en lo sucesivo denominado "copolímero de bloques hidrogenado (HP)").

Bloque de polímero A

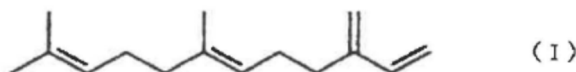
El bloque de polímero (A) contiene una unidad constitucional derivada de un compuesto vinílico aromático. Los ejemplos del compuesto vinílico aromático incluyen estireno, α -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-*t*-butilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4-diisopropilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-(fenilbutil)estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, vinilantraceno, N,N-dietil-4-aminoetilestireno, vinilpiridina, 4-metoxiestireno, monocloroestireno, dicloroestireno y divinilbenceno. Estos compuestos vinílicos aromáticos se pueden usar solos o en combinación de dos cualquiera o más de los mismos. De estos compuestos vinílicos aromáticos, los preferidos son estireno, α -metilestireno y 4-metilestireno, y el más preferido es el estireno.

Bloque de polímero B

El bloque de polímero (B) contiene de 1 a 100% en masa de una unidad constitucional (b1) derivada del farneseno y de 99 a 0% en masa de una unidad constitucional (b2) derivada de un dieno conjugado distinto del farneseno.

Unidad constitucional (b1) derivada de farneseno

La unidad constitucional (b1) puede ser una unidad constitucional derivada de α -farneseno o β -farneseno representada por la siguiente fórmula (I). Sin embargo, desde el punto de vista de la producción facilitada del copolímero de bloques (P), la unidad constitucional preferida (b1) es una unidad constitucional derivada del β -farneseno. Para lo presente, el α -farneseno y el β -farneseno pueden usarse en combinación entre sí para formar la unidad constitucional (b1).

**Unidad constitucional (b2) derivada de un dieno conjugado distinto del farneseno**

Los ejemplos del dieno conjugado que constituye la unidad constitucional (b2) derivada de un dieno conjugado distinto del farneseno incluyen butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 2-fenilbutadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,3-ciclohexadieno, 2-metil-1,3-octadieno, 1,3,7-octatrieno, mirceno y cloropreno. Estos dienos conjugados pueden usarse solos o en combinación de dos cualquiera o más de los mismos. De estos dienos conjugados, los preferidos son butadieno, isopreno y mirceno.

El bloque de polímero (B) contiene la unidad constitucional (b1) derivada del farneseno en una cantidad de 1 a 100% en masa, y también contiene la unidad constitucional (b2) derivada de un dieno conjugado distinto del farneseno en una cantidad de 99 a 0% en masa. Cuando el contenido de la unidad constitucional (b1) derivada del farneseno en el bloque de polímero (B) es menor que 1% en masa, el copolímero de bloques hidrogenado (HP) resultante tiende a tener deteriorada la propiedad de amortiguación.

Desde el punto de vista de una buena propiedad de amortiguación del copolímero de bloques hidrogenado resultante, el contenido de la unidad constitucional (b1) en el bloque de polímero (B) es preferiblemente de 30 a 100% en masa, más preferiblemente de 45 a 100% en masa, aún más preferiblemente de 65 a 100% en masa, e incluso aún más preferiblemente de 85 a 100% en masa.

El copolímero de bloques hidrogenado (HP) es un producto hidrogenado del copolímero de bloques (P) que contiene al menos un bloque de polímero (A) y al menos un bloque de polímero (B), y preferiblemente un producto hidrogenado del copolímero de bloques (P) que contiene dos o más bloques de polímero (A) y uno o más bloques de polímero (B).

La configuración de unión del bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B) no está particularmente limitada, y puede ser una configuración lineal, una configuración ramificada, una configuración radial o una combinación de estas configuraciones. De estas configuraciones, se prefiere la configuración en la que el bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B) están unidos linealmente entre sí, y más preferiblemente es la configuración representada por (A-B)_n, A-(B-A)_m o B-(A-B)_n en donde A y B son el bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B), respectivamente, y l, m y n son cada uno independientemente un número entero de 1 o más.

De aquellos copolímeros que tienen las configuraciones de unión anteriores, desde el punto de vista de una buena elasticidad del caucho, buenas propiedades mecánicas, una buena propiedad de manipulación, se prefiere un copolímero de tres bloques que tenga la configuración representada por A-B-A.

Además, en el caso en el que el copolímero de bloque (P) contenga dos o más bloques de polímero (A) o dos o más bloques de polímero (B), los dos o más bloques de polímero (A) o (B) pueden ser respectivamente bloques de polímero que contienen la misma unidad constitucional o bloques de polímero que contienen diferentes tipos de unidades constitucionales entre sí. Por ejemplo, en los dos bloques de polímero (A) en el copolímero de tres bloques representado por [A-B-A], los respectivos compuestos vinílicos aromáticos contenidos en el mismo pueden estar constituidos por el mismo tipo de compuesto o por diferentes tipos de compuestos.

Propiedades del copolímero de bloques P

Desde el punto de vista de una buena resistencia mecánica y una buena propiedad de amortiguación del copolímero de bloques hidrogenado (HP) resultante, la relación de masa [(A)/(B)] del bloque de polímero (A) al bloque de polímero (B) en el copolímero de bloques (P) es preferiblemente de 5/95 a 80/20, más preferiblemente de 7/93 a 70/30, y aún más preferiblemente de 9/91 a 65/35.

Propiedades del copolímero de bloques hidrogenado (HP)

Desde el punto de vista de una buena capacidad de moldeo del copolímero de bloques hidrogenado (HP) resultante, el peso molecular en el máximo del pico (Mp) del copolímero de bloques hidrogenado (HP) es preferiblemente de 4.000 a 1.500.000, más preferiblemente de 9.000 a 1.200.000, aún más preferiblemente de 50.000 a 1.100.000, aún más preferiblemente de 90.000 a 1.100.000, adicionalmente aún incluso más preferiblemente de 120.000 a 900.000, adicionalmente aún incluso más preferiblemente de 150.000 a 600.000, y adicionalmente aún incluso más preferiblemente de 180.000 a 300.000.

Para lo presente, el peso molecular en el máximo del pico (Mp) como se usa en la presente memoria descriptiva significa el valor medido por el método descrito más adelante en los Ejemplos.

La distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) del copolímero de bloques hidrogenado (HP) es preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente de 1 a 3, y aún más preferiblemente de 1 a 2. Cuando la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) del copolímero de bloques hidrogenado (HP) cae dentro del intervalo anteriormente especificado, el copolímero de bloques hidrogenado (HP) resultante puede exhibir una menor variación en su viscosidad.

La tangente de pérdida (tang δ) del copolímero de bloques hidrogenado (HP) que se determina midiendo la viscoelasticidad dinámica del copolímero de bloques hidrogenado a una temperatura de -60 a 0°C es preferiblemente de 0,1 o más, más preferiblemente de 0,15 o más, y aún más preferiblemente 0,2 o más. Cuando la tangente de pérdida (tang δ) del copolímero de bloques hidrogenado (HP) cae dentro del intervalo especificado anteriormente, el copolímero de bloques hidrogenado (HP) resultante tiene una propiedad de amortiguación excelente.

Bloque de polímero (C) derivado de otro monómero

El copolímero de bloques (P) también puede contener un bloque de polímero (C) derivado del otro monómero además del bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B) a menos que los efectos de la presente invención se vean afectados negativamente.

Los ejemplos del otro monómero incluyen compuestos tipo hidrocarburos insaturados como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno y 1-eicoseno; compuestos insaturados que contienen grupos funcionales tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido 2-acriloleitano-sulfónico, ácido 2-metacriloleitanosulfónico, ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamida-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico, acetato de vinilo y metil vinil éter. Estos otros monómeros pueden usarse solos o en combinación de dos cualquiera o más de los mismos.

Cuando el copolímero de bloques (P) contiene el bloque de polímero (C), el contenido del bloque de polímero (C) en el copolímero de bloques (P) es preferiblemente no más que 50% en masa, más preferiblemente no más que 40% en masa, y aún más preferiblemente no más que 30% en masa.

Procedimiento para producir el copolímero de bloques hidrogenado (HP)

El copolímero de bloques hidrogenado (HP) puede producirse adecuadamente, por ejemplo, mediante un procedimiento que incluye una etapa de polimerización para obtener el copolímero de bloques (P) mediante polimerización aniónica; y una etapa de hidrogenación para hidrogenar del 70 al 100% en moles de enlaces dobles carbono-carbono en el bloque de polímero (B) contenido en el copolímero de bloques (P).

Etapas de polimerización

El copolímero de bloques (P) se puede producir mediante cualquier método de polimerización adecuado, tal como un método de polimerización en disolución, en particular, se produce preferiblemente mediante el método de polimerización en disolución. Por ejemplo, se pueden aplicar al mismo varios métodos de polimerización conocidos convencionalmente que incluyen un método de polimerización iónica tal como un método de polimerización aniónica y un método de polimerización catiónica y un método de polimerización por radicales. De estos métodos, preferiblemente se usa el método de polimerización aniónica. En el método de polimerización aniónica, el compuesto vinílico aromático y el farneseno y/o el dieno conjugado distinto del farneseno se añaden secuencialmente en presencia de un disolvente y un iniciador de polimerización aniónica, así como, si es necesario, una base de Lewis como componente opcional, obteniendo de este modo el copolímero de bloques (P).

Los ejemplos del iniciador de la polimerización aniónica incluyen metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio;

metales alcalinotérreos tales como berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario; metales de tierras raras basados en lantanoides tales como lantano y neodimio; y compuestos que contienen los metales alcalinos anteriores, metales alcalinotérreos o metales de tierras raras basados en lantanoides. De estos iniciadores de polimerización aniónica, los preferidos son los metales alcalinos y los compuestos que contienen los metales alcalinos, y los más preferidos son los compuestos orgánicos de metales alcalinos.

Los ejemplos específicos del compuesto orgánico de metal alcalino incluyen compuestos orgánicos de litio tales como metil-litio, etil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, t-butil-litio, hexil-litio, fenil-litio, estilbeno litio, dilitiometano, dilitiometano, dilitiometano, 1,4-dilitiobutano, 1,4-dilitio-2-etilciclohexano y 1,3,5-trilitiobenceno; y naftaleno de sodio y naftaleno de potasio. Entre estos compuestos orgánicos de metales alcalinos, se prefieren los compuestos orgánicos de litio; más preferidos son n-butil-litio y sec-butil-litio; y especialmente preferido es el sec-butil litio. Para lo presente, el compuesto orgánico de metal alcalino puede hacerse reaccionar con una amina secundaria tal como diisopropilamina, dibutilamina, dihexilamina y dibencilamina para usar el compuesto en forma de una amida orgánica de metal alcalino.

La cantidad del compuesto orgánico de metal alcalino utilizado para la polimerización puede variar dependiendo del peso molecular del copolímero de bloques (P) resultante, y generalmente está en el intervalo de 0,01 a 3% en masa sobre la base de una cantidad total del compuesto vinílico aromático y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en el farneseno y el dieno conjugado distinto del farneseno.

El disolvente utilizado en la etapa de polimerización no está particularmente limitado a menos que afecte negativamente a la reacción de polimerización aniónica. Los ejemplos del disolvente usado en la etapa de polimerización incluyen hidrocarburos alifáticos saturados tales como n-pentano, isopentano, n-hexano, n-heptano e isooctano; hidrocarburos alicíclicos saturados tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclopentano; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno. Estos disolventes pueden usarse solos o en combinación de dos cualquiera o más de los mismos. La cantidad del disolvente usado en la etapa de polimerización no está particularmente limitada.

La base de Lewis actúa para controlar una microestructura de cada una de las unidades constitucionales derivadas del farneseno y la unidad constitucional derivada del dieno conjugado distinto del farneseno. Los ejemplos de la base de Lewis incluyen compuestos tipo éter tales como dibutiléter, dietiléter, tetrahidrofurano, dioxano y etilenglicol dietiléter; piridina; aminas terciarias tales como N,N,N',N'-tetrametiletildiamina y trimetilamina; y alcóxidos de metales alcalinos tales como t-butoxido de potasio; y compuestos de fosfina. La cantidad de la base de Lewis, si se usa, usualmente está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 1.000 equivalentes molares en base a 1 mol del iniciador de la polimerización aniónica.

La temperatura usada en la reacción de polimerización anterior es usualmente de -80 a 150°C, preferiblemente de 0 a 100°C y más preferiblemente de 10 a 90°C. La reacción de polimerización puede llevarse a cabo mediante un método discontinuo o un método continuo. El compuesto vinílico aromático y el farneseno y/o el dieno conjugado distinto del farneseno se suministran respectivamente a la disolución de reacción de polimerización de manera continua o intermitente tal que la relación de abundancia del compuesto vinílico aromático y el farneseno y/o el dieno conjugado distinto del farneseno en el sistema de reacción de polimerización se encuentra dentro de un intervalo específico, o el compuesto vinílico aromático, y el farneseno y/o el dieno conjugado distinto del farneseno se polimerizan secuencialmente tal que la relación de los monómeros respectivos en la disolución de reacción de polimerización se controla en un intervalo específico, por lo que es posible producir el copolímero de bloques (P).

La reacción de polimerización se puede detener agregando al sistema de reacción un alcohol tal como metanol e isopropanol como reactivo de terminación. La disolución de reacción de polimerización resultante se puede verter en un mal disolvente tal como metanol para precipitar el copolímero de bloques (P). Alternativamente, puede usarse el método en el que la disolución de reacción de polimerización se lava con agua, y luego se separa una capa orgánica de la misma y se seca para aislar el copolímero de bloques (P) de la misma.

Copolímero modificado

En la etapa de polimerización, el copolímero de bloques (P) se puede obtener en forma de un copolímero de bloques no modificado como se describió anteriormente. Sin embargo, el copolímero de bloques (P) también puede modificarse de la siguiente manera.

El copolímero de bloques (P) anterior puede modificarse antes de someterse a la etapa de hidrogenación mencionada más adelante. Los ejemplos de un grupo funcional que se puede introducir en el copolímero de bloques (P) incluyen un grupo amino, un grupo alcoxisililo, un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo carboxilo, un grupo carbonilo, un grupo mercapto, un grupo isocianato y un grupo anhídrido de ácido.

Como método para modificar el copolímero de bloques, se puede usar, por ejemplo, el método en el que antes de agregar el reactivo de terminación se agrega al sistema de reacción de polimerización un reactivo de acoplamiento como tetracloruro de estaño, tetraclorosilano, dimetildiclorosilano, dimetildietoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, 3-aminopropiltetoxisilano, tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano y 2,4-tolilen-diisocianato que son capaces de reaccionar con un extremo activo de la cadena polimérica, un reactivo modificador del extremo de la cadena tal como 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona y N-vinilpirrolidona, o el otro reactivo modificador como se describe

en el documento JP 2011-132298A. Además, se puede injertar anhídrido maleico en el copolímero aislado.

El sitio del polímero de bloques (P) en el que se introduce el grupo funcional puede ser un extremo de la cadena o una cadena lateral del polímero. Además, estos grupos funcionales pueden usarse solos o en combinación de dos cualquiera o más de los mismos. El reactivo modificador generalmente se usa preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 10 equivalentes molares sobre la base del iniciador de polimerización aniónica usado en la etapa de polimerización.

Etapa de hidrogenación

Cuando el copolímero de bloques (P) obtenido por el método anterior se somete a la etapa de hidrogenación, es posible producir el copolímero de bloques hidrogenado (HP). Como método de hidrogenación pueden usarse métodos conocidos convencionalmente. Por ejemplo, una disolución preparada disolviendo el copolímero de bloques (P) en un disolvente que no tiene ninguna influencia adversa sobre la reacción de hidrogenación se somete a reacción de hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación. Los ejemplos del catalizador de hidrogenación incluyen catalizadores basados en Ziegler; catalizadores metálicos soportados obtenidos al soportar un metal tal como níquel, platino, paladio, rutenio y rodio sobre un portador tal como carbono, sílice y tierra de diatomeas; y complejos metálicos orgánicos que contienen un metal como cobalto, níquel, paladio, rodio y rutenio. En la etapa de hidrogenación, la reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo añadiendo el catalizador de hidrogenación a la disolución de reacción de polimerización que contiene el copolímero de bloques (P) obtenido por el método anterior para producir el copolímero de bloques (P). En la presente invención, preferiblemente se usa paladio sobre carbono formado soportando paladio sobre carbono.

En la reacción de hidrogenación, la presión de hidrógeno utilizada en la misma es preferiblemente de 0,1 a 20 MPa, la temperatura de reacción es preferiblemente de 100 a 200°C, y el tiempo de reacción es preferiblemente de 1 a 20 h.

Desde el punto de vista de obtener el copolímero de bloques hidrogenado (HP) con excelente resistencia térmica y a la intemperie, la tasa de hidrogenación de los dobles enlaces carbono-carbono en el bloque de polímero (B) contenido en el copolímero de bloques (P) es de 70 a 100% en moles y preferiblemente de 90 a 100% en moles. Para lo presente, la tasa de hidrogenación puede calcularse mediante el método descrito más adelante en los Ejemplos.

Aplicaciones del copolímero de bloques hidrogenado (HP)

El copolímero de bloques hidrogenado (HP) puede usarse adecuadamente como un adhesivo o reactivo de unión, así como un artículo moldeado tal como una lámina, una película, un tubo, una manguera y una correa. Más específicamente, el copolímero de bloques hidrogenado (HP) puede usarse adecuadamente en aplicaciones tales como un adhesivo o reactivo de unión tal como un adhesivo termofusible, una cinta adhesiva y una capa adhesiva para películas protectoras; diversos materiales aislantes o materiales amortiguadores de las vibraciones tales como gomas, esteras, láminas, cojines, amortiguadores, almohadillas y gomas de montaje a prueba de vibraciones; calzado tal como calzado deportivo y sandalias de moda; piezas para electrodomésticos tales como televisores, equipos estéreo, aspiradoras y refrigeradores; materiales de construcción tales como puertas para edificios y empaques para sellar marcos de ventanas; piezas interiores y exteriores de automóviles tales como piezas de parachoques, paneles de carrocería, burletes, arandelas, revestimientos de superficie para paneles de instalación y cubiertas de bolsas de aire; empuñaduras para tijeras, destornilladores, cepillos de dientes y bastones de esquí; materiales de embalaje para alimentos, tales como películas para envolver alimentos; equipos médicos tales como bolsas de transfusión de sangre, jeringas y catéteres; tapones y revestimientos de tapas para recipientes utilizados para el almacenamiento de alimentos, bebidas y medicamentos.

Ejemplos

La presente invención se describirá con más detalle a continuación haciendo referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, debe observarse que los siguientes ejemplos son solo ilustrativos y no pretenden limitar la invención a los mismos. Para lo presente, el p-farneseno (pureza: 97,6% en peso; disponible en Amyris Biotechnologies Inc.) se purificó utilizando un tamiz molecular de 3 Å y se destiló en una atmósfera de nitrógeno para eliminar las impurezas basadas en hidrocarburos tales como zingibereno, bisaboleno, farneseno epóxido, isómeros de farnesol, E,E-farnesol, escualeno, ergosterol y varios tipos de dímeros de farneseno a partir de los mismos, y el p-farneseno así purificado se usó en la siguiente polimerización.

(1) Medida del peso molecular en el máximo del pico (Mp) de la distribución de pesos moleculares

El peso molecular promedio en peso (Mw) y la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de cada uno de los copolímeros de bloques hidrogenados producidos en los Ejemplos y Ejemplos comparativos respectivos se midieron por GPC (cromatografía de permeación por gel) en términos del peso molecular de poliestireno como sustancia patrón de referencia para obtener el peso molecular en el máximo del pico (Mp) del mismo desde la posición del máximo del pico de la distribución de pesos moleculares. Los dispositivos y condiciones de medida son los siguientes.

- Aparato: dispositivo GPC "GPC8020" disponible en Tosoh Corp.

- Columna de separación: "TSKgelG4000HXL" disponible en Tosoh Corp.
- Detector: "R-8020" disponible en Tosoh Corp.
- Eluyente: tetrahidrofurano
- Caudal del eluyente: 1,0 mL/min.
- 5 • Concentración de muestra: 5 mg/10 mL
- Temperatura de la columna: 40°C.

(2) Método para medir la tasa de hidrogenación

10 En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos respectivos, el copolímero de bloques (P) y el copolímero de bloques hidrogenado (HP) obtenido después de hidrogenar el copolímero de bloques se disolvieron respectivamente en un disolvente tipo cloroformo deuterado, y cada una de las disoluciones resultantes se sometió a medida por ¹H-RMN a 50°C usando un equipo "Lambda-500" disponible en JOEL Ltd. La tasa de hidrogenación del bloque de polímero (B) en el copolímero de bloques hidrogenado (HP) se calculó a partir del pico de protones contenidos en los dobles enlaces carbono-carbono observados en el intervalo de 4,5 a 6,0 ppm en el espectro resultante, de acuerdo con la siguiente fórmula.

15 Tasa de hidrogenación = {1 - (número de moles de dobles enlaces carbono-carbono contenidos por 1 mol de copolímero de bloques hidrogenado (HP)/número de moles de dobles enlaces carbono-carbono contenidos por 1 mol de copolímero de bloques (P))} x 100 (% mol)

(3) Resistencia a la intemperie

20 El copolímero en bloques hidrogenado producido en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos respectivos se sometió a moldeo por compresión a 200°C durante 3 minutos, obteniendo de ese modo una lámina con un espesor de 2 mm. La lámina resultante se dejó reposar en una atmósfera de una temperatura de 200°C durante 60 minutos, y luego se midió el valor b de la misma de acuerdo con la norma JIS Z8722 usando "ND-300A" disponible en Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., y el valor b medido de este modo se usó como un índice de la resistencia a la intemperie del copolímero de bloques hidrogenado. Cuanto más bajo es el valor b, más excelente es la resistencia a la intemperie del copolímero de bloques hidrogenado. El valor b es preferiblemente 15,0 o menos.

(4) Método para medir la tang δ

30 El copolímero de bloques hidrogenado producido en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos respectivos se sometió a moldeo por compresión a 200°C durante 3 minutos, obteniendo de ese modo una lámina con un espesor de 2 mm. La lámina así obtenida se troqueló en una pieza de ensayo cilíndrica que tenía un diámetro de 8 mm y una altura de 2 mm, y se midió la tang δ de dicha pieza de ensayo resultante en condiciones de una temperatura de -100 a 50°C, una frecuencia de 1 Hz y una deformación del 1% utilizando un aparato de medición de la viscoelasticidad "RDA3" disponible en Rheometric Scientific Inc.

(5) Método para medir la dureza

35 La dureza se midió usando un penetrador de un durómetro tipo A de acuerdo con la norma JIS K6253. Para lo presente, el copolímero de bloques hidrogenado (HP) que tenga una dureza de 75 o menos tiene una excelente flexibilidad.

(6) Alargamiento permanente a la tracción

40 El copolímero de bloques hidrogenado producido en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos respectivos se sometió a moldeo por compresión a 200°C durante 3 min, obteniendo de ese modo una lámina con un espesor de 1 mm. La lámina así obtenida fue perforada en una pieza de ensayo con forma de pesa del tipo N ° 3 de acuerdo con la norma JIS K6251. Se proporcionaron marcas de medición en porciones paralelas de la pieza de ensayo a intervalos de 2 cm. La pieza de ensayo así marcada se alargó de tal manera que la distancia entre las marcas de medición se incrementó hasta 4 cm (100% de alargamiento). La pieza de ensayo alargada de este modo se dejó reposar en una atmósfera de una temperatura de 24°C y una humedad relativa del 50% durante 10 minutos, y luego se liberó la fuerza de alargamiento aplicada a la pieza de ensayo.

45 Seguidamente, se midió la distancia (l': cm) entre las marcas de medición cuando se dejó que la pieza de ensayo reposara en una atmósfera a una temperatura de 24°C y una humedad relativa del 50% durante 10 min, y el alargamiento permanente a la tracción de la pieza de ensayo se calculó a partir de la siguiente fórmula.

$$\text{Alargamiento permanente a la tracción (\%)} = 100 \times (l' - 2)/2$$

50 Cuanto menor es el valor del alargamiento permanente a la tracción, más excelente es la elasticidad del caucho del copolímero de bloques hidrogenado.

(7) Deformación permanente por compresión (24°C; 22 h)

El copolímero de bloques hidrogenado producido en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos respectivos se sometió a moldeo por compresión a 200°C durante 3 min, obteniendo de este modo una pieza de ensayo cilíndrica que tenía un diámetro de $13,0 \pm 0,5$ mm y un espesor (d_0) de $6,3 \pm 0,3$ mm. La pieza de ensayo cilíndrica así obtenida se sometió a una deformación por compresión del 25% usando un separador que tenía un espesor (d_1) de 4,8 mm según la norma JIS K6262, y se mantuvo bajo la deformación por compresión en una atmósfera de una temperatura de 24°C durante 22 h, y luego se liberó la fuerza de deformación por compresión aplicada a la pieza de ensayo. Posteriormente, se midió el espesor (d_2 : mm) de la pieza de ensayo cilíndrica cuando se dejó que la pieza de ensayo reposara en una atmósfera de una temperatura de 24°C y una humedad relativa del 50% durante 30 minutos, y la deformación permanente por compresión de la pieza de ensayo se calculó a partir de la siguiente fórmula.

$$\text{Deformación permanente por compresión} = 100 \times (d_0 - d_2)/(d_0 - d_1)$$

Cuanto menor es el valor de la deformación permanente por compresión más excelente es la elasticidad del caucho del copolímero de bloques hidrogenado medido a temperatura ambiente. La deformación permanente por compresión es preferiblemente inferior al 40%.

(8) Deformación permanente por compresión (70°C; 22 h)

Se repitió el mismo procedimiento que en el apartado (7) anterior, excepto que la temperatura tras la compresión se cambió a 70°C, midiendo así la deformación permanente por compresión de la pieza de ensayo.

Cuanto menor es el valor de la deformación permanente por compresión más excelente es la elasticidad del caucho del copolímero de bloques hidrogenado medido a alta temperatura. La deformación permanente por compresión es preferiblemente menor que 80%.

(9) Resiliencia al rebote (módulo de elasticidad de repulsión)

El copolímero de bloques hidrogenado producido en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos respectivos se sometió a moldeo por compresión a 200°C durante 3 min, obteniendo de este modo una pieza de ensayo cilíndrica que tenía un diámetro de $29,0 \pm 0,5$ mm y un espesor de $12,5 \pm 0,5$ mm. La pieza de ensayo cilíndrica así obtenida se dejó reposar a una temperatura de -50°C durante 1 h, y luego se sometió al ensayo de resiliencia al rebote de Lubke por el método de acuerdo con la norma JIS K6255 para medir una resistencia al rebote de la misma en el momento en que la temperatura alcanzó -20°C. La resiliencia al rebote del copolímero de bloques hidrogenado es un índice que indica la propiedad de amortiguación del mismo, y preferiblemente es menor que 50%.

Ejemplo 1

Un recipiente de reacción a presión previamente purgado con nitrógeno y luego secado se cargó con 62,4 kg de ciclohexano como disolvente y 54,6 g de sec-butil-litio (en forma de una disolución en ciclohexano al 10,5% en masa) como iniciador de la polimerización aniónica. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 50°C, y luego se añadieron 2,34 kg de estireno (1) al mismo, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 1 h. Sucesivamente, se añadieron 10,92 kg de β -farneseno al recipiente de reacción, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 2 h. Además, se añadieron 2,34 kg de estireno (2) al recipiente de reacción, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 1 h, obteniendo de este modo una disolución de reacción que contenía un copolímero de tribloques de poliestireno-poli(β -farneseno)-poliestireno (en adelante denominado "copolímero de bloques (P1)"). Se añadió a la disolución de reacción carbono sobre paladio (cantidad de paladio soportado: 5% en masa) como catalizador de hidrogenación que se usó en una cantidad de 5% en masa sobre la base del copolímero de bloques (P1), y el copolímero de bloques fue sometido a reacción de hidrogenación bajo una presión de hidrógeno de 2 MPa a una temperatura de 150°C durante 10 h. La mezcla de reacción obtenida se dejó reposar para enfriar y liberar la presión, y luego se sometió a filtración para separar el carbono sobre paladio de la misma. El filtrado resultante se concentró y se secó a vacío adicionalmente, obteniendo de este modo un producto hidrogenado del copolímero de tribloques de poliestireno-poli(β -farneseno)-poliestireno (en lo sucesivo denominado "copolímero de bloques hidrogenado (HP1)"). El copolímero de bloques hidrogenado (HP1) así obtenido se sometió a la evaluación anterior. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 4.

Ejemplos 2 a 9

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de las formulaciones que se muestran en la Tabla 1, obteniendo de este modo copolímeros de bloques hidrogenados (HP2) a (HP9). Los copolímeros de bloques hidrogenados así obtenidos (HP2) a (HP9) se sometieron a la evaluación anterior. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 4. El Ejemplo 5 representa un Ejemplo de Referencia.

Ejemplo 10

Un recipiente de reacción a presión previamente purgado con nitrógeno y luego secado se cargó con 62,4 kg de ciclohexano como disolvente y 109,2 g de sec-butil-litio (en forma de una disolución en ciclohexano al 10,5% en masa)

como iniciador de la polimerización aniónica. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 50°C, y luego se añadieron 2,34 kg de estireno (1) al mismo, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 1 h. Sucesivamente, se añadió una mezcla de 5,46 kg de β -farneseno y 5,46 kg de isopreno al recipiente de reacción, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 2 h. Además, se añadieron 2,34 kg de estireno (2) al recipiente de reacción, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 1 h, obteniendo de este modo una disolución de reacción que contenía un copolímero de tribloques de poliestireno-poli(β -farneseno/isopreno)-poliestireno (en adelante denominado "copolímero de bloques (P10)"). Se añadió a la disolución de reacción carbono sobre paladio (cantidad de paladio soportado: 5% en masa) como catalizador de hidrogenación que se usó en una cantidad de 5% en masa sobre la base del copolímero de bloques (P10), y el copolímero de bloques fue sometido a reacción de hidrogenación bajo una presión de hidrógeno de 2 MPa a una temperatura de 150°C durante 10 h. La mezcla de reacción obtenida se dejó reposar para enfriar y liberar la presión, y luego se sometió a filtración para separar el carbono sobre paladio de la misma. El filtrado resultante se concentró y se secó adicionalmente a vacío, obteniendo de este modo un producto hidrogenado del copolímero de tribloques de poliestireno-poli(β -farneseno/isopreno) (en lo sucesivo denominado "copolímero de bloques hidrogenado (HP10)"). El copolímero de bloques hidrogenado (HP10) así obtenido se sometió a la evaluación anterior. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 4.

Ejemplos 11 a 14

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 10, excepto por el uso de las formulaciones que se muestran en la Tabla 2, obteniendo de este modo copolímeros de bloques hidrogenados (HP11) a (HP14). Los copolímeros de bloques hidrogenados (HP11) a (HP14) así obtenidos se sometieron a la evaluación anterior. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 4.

Ejemplo Comparativo 1

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 4 de PTL4 para obtener de este modo un copolímero de bloques de estireno-(β -farneseno). El copolímero de bloques de estireno-(β -farneseno) así obtenido se sometió a la evaluación anterior. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 5.

Ejemplo Comparativo 2

De la misma manera que en el Ejemplo 1, se llevó a cabo la polimerización, y la disolución de reacción que contenía el copolímero de bloques (P1) se concentró y se secó a vacío adicionalmente, obteniendo de este modo el copolímero de bloques (P1). El copolímero de bloques (P1) así obtenido se sometió a la evaluación anterior. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 5.

Ejemplo Comparativo 3

Un recipiente de reacción a presión previamente purgado con nitrógeno y luego secado se cargó con 62,4 kg de ciclohexano como disolvente y 210,6 g de sec-butil-litio (en forma de una disolución en ciclohexano al 10,5% en masa) como iniciador de la polimerización aniónica. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 50°C, y luego se añadieron 1,88 kg de estireno (1) al mismo, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 1 h. Sucesivamente, se añadieron 17,05 kg de isopreno al recipiente de reacción, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 2 h. Además, se añadieron 1,88 kg de estireno (2) al recipiente de reacción, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 1 h, obteniendo de este modo una disolución de reacción que contenía un copolímero de tribloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno (en adelante denominado "copolímero de bloques (R-P3)"). Se añadió a la disolución de reacción carbono sobre paladio (cantidad de paladio soportado: 5% en masa) como catalizador de hidrogenación que se usó en una cantidad de 5% en masa sobre la base del copolímero de bloques (R-P3), y el copolímero de bloques fue sometido a reacción de hidrogenación bajo una presión de hidrógeno de 2 MPa a una temperatura de 150°C durante 10 h. La mezcla de reacción obtenida se dejó reposar para enfriar y liberar la presión, y luego se sometió a filtración para separar el carbono sobre paladio de la misma. El filtrado resultante se concentró y se secó adicionalmente a vacío, obteniendo de este modo un producto hidrogenado del copolímero de tribloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno (en lo sucesivo denominado "copolímero de bloques hidrogenado (R-HP3)"). El copolímero de bloques hidrogenado (R-HP3) así obtenido se sometió a la evaluación anterior. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 5.

Ejemplo Comparativo 4

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo Comparativo 3, excepto que se usó la formulación como se muestra en la Tabla 3, obteniendo de este modo un copolímero de bloques hidrogenado (R-HP4). El copolímero de bloques hidrogenado así obtenido (R-HP4) se sometió a la evaluación anterior. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 5.

Ejemplo Comparativo 5

Un recipiente de reacción a presión previamente purgado con nitrógeno y luego secado se cargó con 62,4 kg de ciclohexano como disolvente y 163,1 g de sec-butil-litio (en forma de una disolución en ciclohexano al 10,5% en masa)

como iniciador de la polimerización aniónica y 360,3 g de tetrahidrofurano como base de Lewis. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 50°C, y luego se añadieron 2,08 kg de estireno (1) al mismo, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 1 h. Sucesivamente, se añadieron 16,64 kg de isopreno al recipiente de reacción, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 2 h. Además, se añadieron 2,08 kg de estireno (2) al recipiente de reacción, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 1 h, obteniendo de este modo una disolución de reacción que contenía un copolímero de tribloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno (en adelante denominado "copolímero de bloques (R-P5)"). Se añadió a la disolución de reacción carbono sobre paladio (cantidad de paladio soportado: 5% en masa) como catalizador de hidrogenación que se usó en una cantidad de 5% en masa sobre la base del copolímero de bloques (R-P5), y el copolímero de bloques fue sometido a reacción de hidrogenación bajo una presión de hidrógeno de 2 MPa a una temperatura de 150°C durante 10 h. La mezcla de reacción obtenida se dejó reposar para enfriar y liberar la presión, y luego se sometió a filtración para separar el carbono sobre paladio de la misma. El filtrado resultante se concentró y se secó adicionalmente a vacío, obteniendo de este modo un producto hidrogenado del copolímero de tribloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno (en lo sucesivo denominado "copolímero de bloques hidrogenado (R-HP5)"). El copolímero de bloques hidrogenado (R-HP5) así obtenido se sometió a la evaluación anterior. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 5.

Ejemplos Comparativos 6 y 7

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo Comparativo 5, excepto que se usaron las formulaciones que se muestran en la Tabla 3, obteniendo de este modo copolímeros de bloques hidrogenados (R-HP6) y (R-HP7). Los copolímeros de bloques hidrogenados (R-HP6) y (R-HP7) así obtenidos se sometieron a la evaluación anterior. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 5.

Ejemplo Comparativo 8

Un recipiente de reacción a presión previamente purgado con nitrógeno y luego secado se cargó con 62,4 kg de ciclohexano como disolvente y 179,4 g de sec-butil-litio (en forma de una disolución en ciclohexano al 10,5% en masa) como iniciador de la polimerización aniónica. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 50°C, y luego se añadieron 2,34 kg de estireno (1) al mismo, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 1 h. Sucesivamente, se añadieron 5,46 kg de isopreno y 5,46 kg de butadieno al recipiente de reacción, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 2 h. Además, se añadieron 2,34 kg de estireno (2) al recipiente de reacción, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 1 h, obteniendo de este modo una disolución de reacción que contenía un copolímero de tribloques de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno (en adelante denominado "copolímero de bloques (R-P8)"). Se añadió a la disolución de reacción carbono sobre paladio (cantidad de paladio soportado: 5% en masa) como catalizador de hidrogenación que se usó en una cantidad de 5% en masa sobre la base del copolímero de bloques (R-P8), y el copolímero de bloques fue sometido a reacción de hidrogenación bajo una presión de hidrógeno de 2 MPa a una temperatura de 150°C durante 10 h. La mezcla de reacción obtenida se dejó reposar para enfriar y liberar la presión, y luego se sometió a filtración para separar el carbono sobre paladio de la misma. El filtrado resultante se concentró y se secó adicionalmente a vacío, obteniendo de este modo un producto hidrogenado del copolímero de tribloques de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno (en lo sucesivo denominado "copolímero de bloques hidrogenado (R-HP8)"). El copolímero de bloques hidrogenado así obtenido (R-HP8) se sometió a la evaluación anterior. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 5.

Ejemplo Comparativo 9

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo Comparativo 8, excepto que se usó la formulación como se muestra en la Tabla 3, obteniendo de este modo un copolímero de bloques hidrogenado (R-HP9). El copolímero de bloques hidrogenado así obtenido (R-HP9) se sometió a la evaluación anterior. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 5.

Ejemplo Comparativo 10

Un recipiente de reacción a presión previamente purgado con nitrógeno y luego secado se cargó con 62,4 kg de ciclohexano como disolvente y 78,0 g de sec-butil-litio (en forma de una disolución en ciclohexano al 10,5% en masa) como iniciador de la polimerización aniónica y 373,0 g de tetrahidrofurano como base de Lewis. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 50°C, y luego se añadieron 0,47 kg de estireno (1) al mismo, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 1 h. Sucesivamente, se añadió una mezcla de 6,86 kg de isopreno y 6,86 kg de butadieno al recipiente de reacción, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 2 h. Además, se añadieron 1,41 kg de estireno (2) al recipiente de reacción, seguido de polimerización del contenido del recipiente de reacción durante 1 h, obteniendo de este modo una disolución de reacción que contenía un copolímero de tribloques de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno (en adelante denominado "copolímero de bloques (R-P10)"). Se añadió a la disolución de reacción carbono sobre paladio (cantidad de paladio soportado: 5% en masa) como catalizador de hidrogenación que se usó en una cantidad de 5% en masa sobre la base del copolímero de bloques (R-P10), y el copolímero de bloques fue sometido a reacción de hidrogenación bajo una presión de hidrógeno de 2 MPa a una temperatura de 150°C durante 10 h. La mezcla de reacción obtenida

se dejó reposar para enfriar y liberar la presión, y luego se sometió a filtración para separar el carbono sobre paladio de la misma. El filtrado resultante se concentró y se secó adicionalmente a vacío, obteniendo de este modo un producto hidrogenado del copolímero de tribloques de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno (en lo sucesivo denominado "copolímero de bloques hidrogenado (R-HP10)"). El copolímero de bloques hidrogenado (R-HP10) así obtenido se sometió a la evaluación anterior. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 5.

5

TABLA 1

	Ejemplos								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cantidades usadas (kg)									
Ciclohexano	62,4	62,4	62,4	62,4	62,4	62,4	62,4	62,4	62,4
sec-Butil-litio (en forma de una disolución al 10,5% en masa en ciclohexano)	0,0546	0,0624	0,0624	0,1049	0,0546	0,0546	0,0546	0,0156	0,0077
Estireno (1)	2,34	1,40	0,78	2,34	2,34	2,34	2,34	1,65	1,04
Estireno (2)	2,34	1,40	0,78	2,34	2,34	2,34	2,34	1,65	1,04
β-Farneseno	10,92	12,79	14,04	10,92	10,92	10,92	10,92	7,71	4,85
Butadieno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isopreno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(b1)/(B) (% en masa)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(A)/(B) (relación en masa)	30/70	18/82	10/90	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70
Contenido de copolímero de tribloques (% en masa)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Propiedades									
Peso molecular en el máximo del pico (Mp)	209.000	203.900	210.000	99.500	209.000	209.000	209.000	602.000	978.000
Distribución de pesos moleculares (Mw/Mn)	1,14	1,23	1,22	1,09	1,14	1,14	1,14	1,51	1,60
Tasa de hidrogenación (%)	90,6	92,8	93,0	91,5	55,2	75,0	98,0	90,6	90,6

TABLA 2

	Ejemplos				
	10	11	12	13	14
Cantidades usadas (kg)					
Ciclohexano	62,4	62,4	62,4	62,4	62,4
Sec-Butil-litio (en forma de una disolución al 10,5% en masa en ciclohexano)	0,1092	0,117	0,0234	0,0312	0,0081
Estireno (1)	2,34	2,34	1,65	1,65	1,40
Estireno (2)	2,34	2,34	1,65	1,65	1,40
β-Farneseno	5,46	6,08	3,86	4,30	4,43
Butadieno	-	4,84	-	3,41	-
Isopreno	5,46	-	3,86	-	8,36
(b1)/(B) (% en masa)	50	56	50	56	35

(A)/(B) (relación en masa)	30/70	30/70	30/70	30/70	18/82
Contenido de copolímero de tribloques (% en masa)	100	100	100	100	100
Propiedades					
Peso molecular en el máximo del pico (Mp)	123.600	118.200	415.000	408.000	152.000
Distribución de pesos moleculares (Mw/Mn)	1,06	1,04	1,12	1,13	1,08
Tasa de hidrogenación (%)	98,4	99,4	98,0	99,0	99,4

TABLA 3

	Ejemplos Comparativos									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cantidades usadas (kg)										
Ciclohexano	62,4	62,4	62,4	62,4	62,4	62,4	62,4	62,4	62,4	62,4
Sec-Butil-litio (en forma de una disolución al 10,5% en masa en ciclohexano)	0,2175	0,0546	0,2106	0,1872	0,1631	0,0234	0,2106	0,1794	0,0390	0,0780
Tetrahidrofurano	-	-	-	-	0,3603	0,3286	0,0977	-	-	0,3730
Estireno (1)	10,40	2,34	1,88	2,34	2,08	1,82	2,34	2,34	1,65	0,47
Estireno (2)	-	2,34	1,88	2,34	2,08	1,82	2,34	2,34	1,65	1,41
β-Farneseno	10,40	10,92	-	-	-	-	-	-	-	-
Butadieno	-	-	-	-	-	-	10,92	5,46	3,86	6,86
Isopreno	-	-	17,05	10,92	16,64	7,38	-	5,46	3,85	6,86
Diclorosilano	0,01802	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(b1)/(B) (% en masa)	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0
(A)/(B) (relación en masa)	50/50	30/70	18/82	30/70	20/80	33/67	30/70	30/70	30/70	12/88
Contenido de copolímero de tribloques (% en masa)	5	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Propiedades										
Peso molecular en el máximo del pico (dibloque) (Mp)	66.400	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Peso molecular en el máximo del pico (tribloque) (Mp)	143.000	209.000	97.000	85.000	107.000	315.000	78.000	92.000	271.000	175.000
Distribución de pesos moleculares (Mw/Mn)	1,11	1,14	1,03	1,03	1,07	1,09	1,13	1,07	1,06	1,02
Tasa de hidrogenación (%)	0,0	0,0	99,0	99,1	85,1	97,2	99,0	99,2	99,4	87,0

TABLA 4

	Ejemplos												
	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13	14
Tang δ (-60°C)	0,37	0,56	0,58	0,31	1,67	1,30	0,30	0,40	0,21	0,26	0,20	0,23	0,20
Tang δ (0°C)	0,21	0,23	0,26	0,15	0,19	0,21	0,13	0,23	0,12	0,12	0,13	0,13	0,11
Tang δ (máximo del pico)	2,38	2,71	2,91	2,01	2,38	2,38	2,35	2,45	1,35	0,56	1,41	0,60	1,32
Tang δ (temperatura del máximo del pico) (°C)	-50,2	-49,3	-49,0	-50,0	-56,3	-52,7	-49,0	-49,9	-49,2	-48,6	-49,2	-48,8	-50,5
Dureza	17	5	1	50	11	12	16	10	69	75	66	70	58
Valor b	9,0	9,2	8,2	8,8	14,5	9,8	4,5	8,9	4,6	4,1	4,6	4,0	4,1
Alargamiento permanente a la tracción (%)	0,8	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	0,8	1,1	7,7	6,7	7,5	7,0	3,3
Deformación permanente por compresión (24°C; 22 h) (%)	5	6	7	7	5	5	5	9	27	27	20	36	33
Deformación permanente por compresión (70°C; 22 h) (%)	22	26	30	34	25	16	20	16	73	63	44	42	58
Resiliencia al rebote (%)	35	22	20	37	12	15	36	25	41	48	40	42	40

TABLA 5

	Ejemplos Comparativos									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Tang δ (-60°C)	0,37	1,76	0,19	0,19	<0,01	<0,01	0,26	0,22	*	0,02
Tang δ (0°C)	0,08	0,21	0,06	0,07	1,44	0,92	0,07	0,07	*	0,29
Tang δ (máximo del pico)	0,69	2,72	1,14	1,14	2,31	1,35	0,47	0,52	*	2,36
Tang δ (temperatura del máximo del pico) (°C)	-65,8	-64,8	-52,8	-52,8	-5,8	-6,8	-48,8	-52,2	*	-21,8
Dureza	87	7	67	80	64	68	77	76	*	41
Valor b	22,7	24,6	3,1	2,7	8,9	*	3,4	1,8	*	8,7
Alargamiento permanente a la tracción (%)	**	1,0	3,9	7,4	5,0	*	8,6	8,2	*	5,0
Deformación permanente por compresión (24°C; 22 h) (%)	84	6	28	22	15	*	38	36	*	35
Deformación permanente por compresión (70°C; 22 h) (%)	100	29	100	91	85	*	90	87	*	98
Resiliencia al rebote (%)	**	25	35	29	65	*	52	53	*	63

Notas: * No medible; ** La muestra se rompió

- 5 A partir de los resultados mostrados en las Tablas 1, 2 y 4, se confirmó que los copolímeros de bloques hidrogenados (HP-1) a (HP14) obtenidos en los Ejemplos 1 a 14, respectivamente, tenían una excelente flexibilidad, resistencia a la intemperie y elasticidad del caucho, y exhibieron una tang δ de 0,1 o más medida a una temperatura de -60 a 0°C y, por lo tanto, tuvieron una baja resistencia al rebote y una excelente propiedad de amortiguación. Además, los
- 10 copolímeros de bloques hidrogenados (HP-1) a (HP8) obtenidos en los Ejemplos 1 a 8, respectivamente, exhibieron, en particular, una baja dureza, un bajo alargamiento permanente a la tracción, una baja deformación permanente por compresión y una baja resiliencia al rebote, y por lo tanto tuvieron una excelente flexibilidad, alta elasticidad del caucho y alta propiedad de amortiguación.

- 15 Por otro lado, a partir de los resultados mostrados en las Tablas 3 y 5, se confirmó que el copolímero de bloques obtenido en el Ejemplo Comparativo 1 que no estaba hidrogenado exhibió una mala resistencia a la intemperie y tuvo una tang δ de menos que 0,1 medido a temperatura de 0°C y por lo tanto se deterioró la propiedad de amortiguación.

Además, el copolímero de bloques del Ejemplo Comparativo 1 tuvo un contenido de copolímero de tribloques de menos que 20% en masa, y exhibió una alta deformación permanente por compresión y, por lo tanto, tuvo una elasticidad del caucho deteriorada. Para lo presente, no fue posible evaluar el alargamiento a la tracción permanente y la resistencia al rebote del copolímero de bloques del Ejemplo Comparativo 1 porque la muestra se rompió durante la medida.

5

El copolímero de bloques (P1) del Ejemplo Comparativo 2 tuvo una resistencia a la intemperie deteriorada porque no se hidrogenó.

Los copolímeros de bloques hidrogenados [(R-HP3) a (R-HP8) y (R-HP10)] obtenidos en los Ejemplos Comparativos 3 a 8 y cuyos bloques de polímero (B) no contenían ninguna unidad constitucional derivada del β -farneseno tuvieron una $\tan \delta$ de menos que 0,1 medida a una temperatura de -60°C o 0°C y por lo tanto se deterioraron las propiedades de amortiguación. Además, los copolímeros de bloques hidrogenados [(R-HP3) a (R-HP8) y (R-HP10)] exhibieron una alta deformación permanente por compresión medida a 70°C y, por lo tanto, tuvieron una elasticidad del caucho deteriorada a alta temperatura.

10

Para lo presente, el copolímero de bloques hidrogenado (R-HP9) obtenido en el Ejemplo Comparativo 9 tuvo una mala capacidad de flujo y, por lo tanto, no se pudo formar con él una lámina moldeada por compresión para evaluar varias propiedades del mismo.

15

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de bloques hidrogenado que comprende un bloque de polímero (A) que contiene una unidad constitucional derivada de un compuesto vinílico aromático y un bloque de polímero (B) que contiene de 1 a 100% en masa de una unidad constitucional (b1) derivada de farneseno y de 99 a 0% en masa de una unidad constitucional (b2) derivada de un dieno conjugado distinto del farneseno, en el que en el bloque de polímero (B) se hidrogenan de 70 a 100% en moles de dobles enlaces carbono-carbono.
2. El copolímero de bloques hidrogenado según la reivindicación 1, en el que el farneseno es β -farneseno.
3. El copolímero de bloques hidrogenado según la reivindicación 1 ó 2, en el que la tasa de hidrogenación de dobles enlaces carbono-carbono en el bloque de polímero (B) es de 90 a 100% en moles.
4. El copolímero de bloques hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la relación en masa [(A)/(B)] del bloque de polímero (A) al bloque de polímero (B) es de 5/95 a 80/20.
5. El copolímero de bloques hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el peso molecular en el máximo del pico (Mp) del copolímero de bloques hidrogenado es de 4.000 a 1.500.000.
6. El copolímero de bloques hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) del copolímero de bloques hidrogenado es de 1 a 4.
7. El copolímero de bloques hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el compuesto vinílico aromático es estireno.
8. El copolímero de bloques hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el dieno conjugado distinto del farneseno es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en isopreno, butadieno y mirceno.
9. El copolímero de bloques hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el copolímero de bloques hidrogenado tiene una tangente de pérdida (tang δ) de 0,1 o más, según se determina midiendo la viscoelasticidad dinámica del mismo a una temperatura de -60 a 0°C.
10. Un procedimiento para producir el copolímero de bloques hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las etapas de:
 - una etapa de polimerización para obtener mediante polimerización aniónica un copolímero de bloques que contiene el bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B); y
 - una etapa de hidrogenación para hidrogenar de 70 a 100% en moles de dobles enlaces carbono-carbono en el bloque de polímero (B) contenido en el copolímero de bloques.