

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 382 838**

51) Int. Cl.:
C08L 25/02 (2006.01)
B65D 65/38 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)
C08L 71/12 (2006.01)
C08L 23/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96) Número de solicitud europea: **08722766 .6**
96) Fecha de presentación: **25.03.2008**
97) Número de publicación de la solicitud: **2130866**
97) Fecha de publicación de la solicitud: **09.12.2009**

54) Título: **Composición termoplástica y artículo moldeado producido a partir de la misma**

30) Prioridad:
26.03.2007 JP 2007078485

45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.06.2012

45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.06.2012

73) Titular/es:
**ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
1-105, KANDA JINBOCHO CHIYODA-KU
TOKYO 101-8101, JP**

72) Inventor/es:
**SASAKI, Shigeru y
NITTA, Katsunori**

74) Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

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).

ES 2 382 838 T3

DESCRIPCIÓN

Composición termoplástica y artículo moldeado producido a partir de la misma.

Campo técnico

5 La invención se refiere a una composición de resina termoplástica que presenta una excelente propiedad de estiramiento de tracción, resistencia al impacto y propiedad de módulo de tracción, así como resistencia al envejecimiento térmico. De manera más específica, la presente invención se refiere a una composición de resina termoplástica apropiada para un envase para alimentos y similares, que comprende una resina estirénica y/o un poli(resina de éter de fenileno), una resina olefínica y un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado que presenta estructura específica.

10 Técnica anterior

La resina de estireno tiene una buena elaborabilidad y excelentes propiedades mecánicas, y, de este modo, se usa ampliamente como material para el moldeo por inyección y el moldeo de laminado.

15 No obstante, el intervalo de uso de la resina estirénica se encuentra limitado ya que es inferior en cuanto a resistencia a aceites y muestra una propiedad que, cuando entra en contacto directo con aceites tales como margarina, aceite de sésamo y similares, su propiedad física se deteriora de forma rápida. Por tanto, se han llevado a cabo intentos para mejorar la resistencia frente a aceites por medio de mezcla de una resina olefínica en el interior de la resina de estireno.

No obstante, debido a que existe una pobre compatibilidad entre la resina estirénica y la resina olefínica, ha habido problemas en cuanto a que la mezcla de ambas se vuelve una composición frágil que resulta fácil de separar.

20 Por otra parte, la poli(resina de éter de fenileno) presenta una excelente propiedad mecánica, propiedad eléctrica y similares, y se usa ampliamente para el alojamiento de equipamiento de oficina, diferentes componentes industriales y similares.

25 No obstante, la poli(resina de éter de fenileno) es inferior en cuanto a resistencia frente a aceites y resistencia al impacto. Por tanto, se han llevado a cabo intentos para mejorar la resistencia frente a aceites y la resistencia al impacto por medio de mezcla de una resina olefínica en el interior de la poli(resina de éter de fenileno).

No obstante, la compatibilidad de la poli(resina de éter de fenileno) y la resina de olefina resulta pobre y su mezcla se vuelve una composición frágil que resulta fácil de exfoliar.

A la vista de los problemas mencionados anteriormente, se han propuesto varias composiciones sobre las cuales se añaden copolímeros de bloques.

30 Por ejemplo, en el documento de patente 1 mencionado a continuación, se propone una composición que comprende una resina de poliolefina y una poli(resina de estireno), sobre el cual se añaden un copolímero de bloques hidrogenado por medio de hidrogenación de un copolímero de bloques que contiene al menos un bloque de polímero A de un compuesto de vinilo aromático y al menos un bloque de copolímero B de un dieno conjugado, de manera que al menos 70 % de los dobles enlaces del copolímero de bloques son saturados.

35 Se describe de manera específica un copolímero de bloques hidrogenado obtenido por medio de hidrogenación de 92 % en moles de los dobles enlaces del polímero, que era un copolímero de bloques de tipo A-B que presenta un contenido de estireno unido de 50 % en peso y un contenido de enlace de vinilo de 13 % en moles antes de la hidrogenación.

40 Además, en el documento de patente 2 mencionado a continuación, se propone de manera similar una composición que comprende una poli(resina olefínica) y una poli(resina estirénica) que contiene un copolímeros de bloques hidrogenado.

45 De manera específica, se describe un copolímero de bloques hidrogenado y similares, obtenido por medio de hidrogenación de 93 % en moles de los dobles enlaces del copolímero, que era un copolímero de bloques de tipo A-B con un contenido de estireno unido de 35 % en peso y un contenido de vinilo antes de la hidrogenación en la unidad de isopreno de 8 % en moles.

No obstante, un inconveniente de los copolímeros de bloques hidrogenados descrito en los documentos de patente 1 y 2 es que presentan elevados grados de hidrogenación y son, por tanto, pobres en cuanto a productividad.

50 Además, con respecto a las composiciones descritas en los documentos de patentes 1 y 2 mencionados anteriormente, se han llevado a cabo mejoras con el fin de incrementar la productividad de las poli(resinas olefínicas) con las poli(resinas estirénicas). No obstante, todavía no se han obtenido características suficientes desde el punto de vista de resistencia mecánica tal como la propiedad de estiramiento por tracción.

Además, el documento de patente 3 mencionado anteriormente propone una técnica en la que se añade un copolímero de bloques hidrogenado a una composición que comprende una poli(resina de propileno) y un poli(éter de fenileno), obteniéndose el copolímero de bloques hidrogenado mediante la producción de un copolímero de bloques que presenta un bloque de polímero A de un compuesto aromático de vinilo y un bloque de polímero B de un dieno conjugado con un elevado contenido de enlace de vinilo de 65 a 75 %, seguido de la preparación de un copolímero de bloques hidrogenado por medio de hidrogenación de 65 a 80 % en moles de la unidad de dieno conjugado presente.

De manera específica, se describe un copolímero de bloques hidrogenado obtenido por medio de hidrogenación de 68 % de los dobles enlaces en un copolímero de bloques de tipo A-B que presenta un contenido de compuesto de vinilo aromático de 60 % en peso y un contenido de vinilo antes de la hidrogenación de 74 % en peso.

No obstante, debido a que el presente copolímero de bloques hidrogenado contiene un polímero de dieno conjugado de un elevado contenido de enlaces de vinilo, existe el problema de que no se puede obtener resistencia prácticamente suficiente frente al envejecimiento térmico en condiciones de un entorno de temperatura elevada.

Además, en el documento de patente 4 mencionado anteriormente se describe una composición que comprende una resina estirénica y una resina olefínica, sobre la cual se añade un copolímero de bloques hidrogenado, que se obtuvo por medio de hidrogenación de 35 % en moles hasta 70 % en moles de los dobles enlaces procedentes del compuesto de dieno conjugado en el copolímero de bloques.

La composición presenta una excelente resistencia térmica y resistencia al envejecimiento térmico pero, en cuanto a características tales como la propiedad de estiramiento por tracción y las propiedades tales como resistencia al impacto, no se han obtenido características suficientes a efectos prácticos.

Documento de patente 1: patente japonesa abierta a inspección pública Nº. 56-38338.

Documento de patente 2: patente japonesa abierta a inspección pública Nº. 1-174550.

Documento de patente 3: patente japonesa abierta a inspección pública Nº. 9-12800.

Documento de patente 4: publicación internacional Nº. WO 03/00788.

25 Descripción de la invención

Problemas a resolver por la invención

Como se ha mencionado anteriormente, cada una de las composiciones de resina propuestas hasta el momento presenta problemas relacionados con las propiedades físicas, que es preciso resolver.

Por tanto, se ha llevado a cabo un estudio sobre un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado con una estructura específica, que es preciso añadir a la resina que comprende una resina estirénica y/o un poli(resina de éter de fenileno) y una resina olefínica, con el objeto de proporcionar una composición de resina termoplástica que presenta una excelente resistencia física tal como una propiedad de estiramiento por tracción, resistencia al impacto y módulo de tensión, así como buena resistencia al envejecimiento térmico.

Medios para resolver los problemas

Con respecto a la resina obtenida por medio de mezcla de una resina estirénica y/o una poli(resina de éter de fenileno) y una resina olefínica, los presentes inventores han llevado a cabo un estudio de una composición que presenta excelente resistencia física tal como propiedad de estiramiento por tracción, resistencia al impacto, módulo de tracción, así como excelente resistencia al envejecimiento térmico, y que permite garantizar una productividad suficientemente buena a efectos prácticos.

Como resultado de ello, se pueden mejorar las diferentes propiedades descritas anteriormente por medio de la presencia de un copolímero de bloques que comprende al menos un bloque de polímero X que contiene un compuesto de vinilo aromático como componente principal y al menos un bloque de polímero Y que contiene un compuesto de dieno conjugado como componente principal, y mediante la especificación del contenido de compuesto de vinilo aromático en el copolímero de bloques, el contenido de enlace de vinilo antes de la hidrogenación del compuesto de dieno conjugado, y además, el grado de hidrogenación de los dobles enlaces procedentes del compuesto de dieno conjugado del presente copolímero de bloques.

En el primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de resina termoplástica que comprende un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado que se muestra en lo siguiente:

(A) de 95 a 5 partes en peso de una resina estirénica y/o una poli(resina de éter de fenileno);

50 (B) de 5 a 95 partes en peso de una resina olefínica; y

(C) de 1 a 28 partes en peso de un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado basado en 100 partes en peso del peso total de los componentes (A) y (B), en el que el componente (C) comprende al menos un bloque de polímero X que contiene un compuesto de vinilo aromático como componente principal y al menos un bloque de polímero Y que contiene un compuesto de dieno conjugado como componente principal,

5 el contenido de compuesto de vinilo aromático en el componente (C) es de 10 % en peso o más y menos que 50 % en peso,

el contenido de enlace de vinilo antes de la hidrogenación del compuesto de dieno conjugado del componente (C) es de 5 % en peso o más pero menos que 35 % en peso,

85 % en moles o más del contenido de enlace de vinilo del componente (C) se encuentra hidrogenado, y

10 1 % en moles o más y menos que 35 % en moles de los dobles enlaces procedentes del compuesto de dieno conjugado del componente (C) está hidrogenado.

5 % en moles o más y menos que 35 % en moles de los dobles enlaces procedentes del compuesto de dieno conjugado del componente (C) se encuentra preferentemente hidrogenado.

Las resinas estirénicas se aplican al componente (A).

15 Se aplica un peso molecular medio expresado en peso del bloque de polímero X que contiene un compuesto de vinilo aromático como componente principal que es de 5.000 a 50.000.

Se aplica un peso molecular medio expresado en peso de copolímero de parcialmente hidrogenado del componente (C) que es de al menos 40.000 y como máximo 200.000.

20 Preferentemente, la proporción del componente (C) presente en la interfase entre el componente (A) y el componente (B) es más que 85 % en moles de la cantidad total añadida del componente (C).

Preferentemente, la temperatura máxima de T_g basada en el bloque Y que constituye el componente (C) es de -60 °C o menos.

25 En el segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un producto moldeado obtenido por moldeo de la composición de resina termoplástica definida anteriormente. Este producto moldeado es para un recipiente para alimentos.

Ventajas de la invención

30 De acuerdo con la presente invención, se obtiene una composición de resina termoplástica y uno de sus productos moldeados, que presenta una excelente resistencia física tal como propiedad de estiramiento por tracción, resistencia al impacto, y módulo de tracción, así como también buena resistencia al envejecimiento térmico y una elaborabilidad superior.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación, se describe con detalle el mejor modo de llevar a cabo la presente invención (en lo sucesivo denominado "la presente realización"). Debe apreciarse que la presente invención no se encuentra limitada a las siguientes realizaciones y se puede llevar a cabo de diferentes formas dentro del alcance de su parte esencial.

35 La composición de resina termoplástica de acuerdo con la presente realización comprende el copolímero de bloques parcialmente hidrogenado descrito anteriormente. Concretamente, la composición comprende: (A) de 95 a 5 partes en peso de una resina estirénica y/o una poli(resina de éter de fenileno); (B) de 5 a 95 partes en peso de una resina olefínica; y, (C) de 1 a 28 partes en peso de un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado basado en 100 partes en peso de la cantidad total de los componentes (A) y (B).

40 El componente (C) comprende al menos un bloque de polímero X que contiene un compuesto aromático de vinilo como componente principal y al menos un bloque de polímero Y que contiene un compuesto de dieno conjugado como componente principal.

El contenido de compuesto de vinilo aromático del componente (C) es de 10 % en peso o más y menos que 50 % en peso.

45 El contenido de enlace de vinilo antes de la hidrogenación del compuesto de dieno conjugado del copolímero de bloques que constituye el componente (C) es de 5 % en peso o más pero menos que 35 % en peso.

De los dobles enlaces procedentes del compuesto de dieno conjugado del copolímero de bloques que constituye el componente (C), 1 % en moles o más pero menos que 35 % en moles se encuentra hidrogenado.

Se describe la proporción de mezcla de cada componente de la composición de resina termoplástica de la presente

invención.

Con respecto a la proporción de mezcla de la resina estirénica y/o la poli(resina de éter de fenileno) (A) y la resina olefínica (B), la proporción en peso de (A) con respecto a (B) se establece en un intervalo de 95:5 a 5:95.

5 Cuando se desea mejorar la rigidez, es preferible aumentar la proporción de mezcla del componente (A) y, cuando se otorga mayor importancia a la resistencia térmica y a la resistencia frente a aceites, es preferible aumentar la proporción de mezcla del componente (B). Cuando se considera un equilibrio entre la rigidez, la resistencia térmica y la resistencia frente a aceites, preferentemente la proporción de mezcla del componente A con respecto al componente B es de 80:20 a 40:60 en peso, más preferentemente de 80:20 a 55:45 en peso, del modo más preferido de 80:20 a 60:40 en peso.

10 Preferentemente, la cantidad de copolímero de bloques parcialmente hidrogenado (C) a añadir es, basada en 100 partes en peso de la cantidad total de resina estirénica y/o poli(resina de éter de fenileno) (A) resina olefínica (B), de 1 a 28 partes en peso, más preferentemente de 2 a 15 partes en peso, incluso más preferentemente de 3 a 12 partes en peso. Cuando la cantidad es de 1 % en peso o más, se mejoran la resistencia al impacto, el estiramiento por tracción o la flexibilidad y cuando la cantidad es de 28 % en peso o menos, se mejora el módulo elástico y también resulta favorable desde el punto de vista económico.

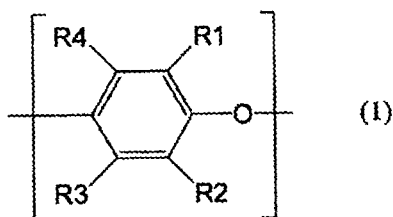
15 Se describe el componente (A).

Ejemplos de resinas estirénicas pueden incluir homopolímeros o copolímeros de estireno, metilestireno, etilestireno, isopropilestireno, dimetilestireno, parametilestireno, cloroestireno, bromoestireno, vinilxileno y similares; copolímeros de estireno-anhídrido maleico; copolímeros de estireno-ácido acrílico; copolímeros de estireno-ácido acrílico; 20 copolímeros de estireno-ácido metacrílico; copolímeros de estireno-acrilonitrilo; copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno y similares.

Además, se pueden usar poli(resinas estirénicas) resistentes al impacto obtenidas por medio de mezcla o polimerización de injerto, en resinas estirénicas, cauchos tales como caucho de butadieno, caucho de estireno-butadieno y caucho de etileno-propileno. Especialmente, se prefieren poliestireno resistentes al impacto modificados con caucho.

Además, preferentemente, las resinas de estireno usadas como componente (A) presentan caudales en masa fundida (MFR: 200 °C, 5 kg de carga) de 0,5 a 20 g/10 min, más preferentemente de 1 a 10 g/10 min.

Ejemplos de poli(resinas de éter de fenileno) (en lo sucesivo, denominadas de forma simple como "PPE") pueden incluir poli(éteres de fenileno) mostrados por medio de la siguiente fórmula (1):



30 Nótese que la fórmula (1) representa una unidad de enlace, en la que R1, R2, R3 y R4 se escogen cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, grupos alquilo inferiores primarios o secundarios que presentan de 1 a 7 átomos de carbono, grupo fenilo, grupos haloalquilo, grupos aminoalquilo y grupos hidrocarbiloxi o grupos halocarbiloxi en los que al menos dos átomos de carbono separan el átomo de halógeno y el átomo de oxígeno.

35 Los poli(éteres de fenileno) representados por medio de la fórmula (1) son homopolímeros y/o copolímeros que presentan una viscosidad reducida (0,5 g/dl, disolución de cloroformo, 30 °C) en un intervalo de 0,15 a 0,70, más preferentemente de 0,20 a 0,60.

Ejemplos de poli(resina de éter de fenileno) (PPE) se muestran a continuación.

40 Sus ejemplos específicos pueden incluir poli(éter de 2,6-dimetil-1,4-fenileno), poli(éter de 2-metil-6-etil-1,4-fenileno), poli(éter de 2-metil-6-fenil-1,4-fenileno) y poli(éter de 2,6-dicloro-1,4-fenileno). Además, ejemplos específicos pueden incluir copolímeros de poli(éter de fenileno) tal como un copolímero de 2,6-dimetilfenol y otros fenoles (por ejemplo, 2,3,6-trimetilfenol y 2-metil-6-butilfenol). Entre estos PPEs, se prefiere de forma especial poli(éter de 2,6-dimetil-1,4-fenileno).

45 Los PPEs se pueden sintetizar por medio de métodos conocidos.

Por ejemplo, la patente de EE.UU. N°. 3306874 describe un ejemplo en el que se usa un complejo de cloruro de cobre y aminas de acuerdo con Hay como catalizador para la fabricación de PPE por medio de polimerización oxidativa de 2,6-xilenol, por ejemplo. De igual forma, la patente japonesa abierta a inspección pública N°. 63-152628 describe un método de fabricación.

5 De manera adicional, además de los diferentes PPEs descritos anteriormente, se puede usar un PPE modificado, que se puede obtener haciendo reaccionar un PPE con ácidos carboxílicos α,β -insaturados o sus derivados en presencia o en ausencia de generadores de radicales en estado fundido, en estado de disolución, o en estado de suspensión a una temperatura de 80 a 350 °C. Además, de forma similar, se puede usar la mezcla de PPE y PPE modificado.

10 Como componente (A), se prefieren las resinas estirénicas, especialmente poliestireno y poliestirenos resistentes al impacto, desde el punto de vista de rentabilidad, compatibilidad y aptitud de moldeo de la composición de resina termoplástica deseada de forma final.

A continuación, se describe el componente (B).

15 Las resinas olefínicas, el componente (B), no se encuentran particularmente limitados con tal de que sean resinas obtenidas por medio de polimerización de α -olefinas, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, isobutileno y 4-metil-1-penteno.

Cuando la resina olefínica es un copolímero, puede ser bien un copolímero aleatorio o un copolímero de bloques, y puede contener un caucho de copolímero obtenido por medio de combinación de dos, tres o más tipos de α -olefinas y un elastómero termoplástico olefínico tal como un copolímero de una α -olefina y otros monómeros.

20 Los cauchos de copolímeros pueden incluir, por ejemplo, un caucho de copolímero de etileno-propileno (EPR), un caucho de copolímero de etileno-buteno (EBR), un caucho de copolímero de etileno-octeno (EOR) y un caucho de copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM).

25 Como resina de olefina usada como componente (B), un homo- o polipropileno de bloques resulta especialmente preferido. Un poli(homopolímero de propileno) sindiotáctico o un copolímero de bloques de propileno-etileno que presenta una temperatura máxima de fusión de cristal de 155 °C o más, medida por DSC (calorimetría de barrido diferencial) resulta especialmente preferidos. Cuando se usan las presentes resinas, se obtiene un efecto de mejora de la resistencia térmica de la composición de resina termoplástica obtenida de forma final.

30 Preferentemente, las resinas de olefina del componente (B) presentan caudales en masa fundida (MFR: 230 °C, 2,16 kg de carga) de 0,5 a 100 g/10 min, más preferentemente de 1 a 60 g/10 min, incluso más preferentemente de 1 a 20 g/10 min. Esto se debe a que, si el caudal en masa fundida es menor que 0,5 g/10 min, no se puede obtener suficiente aptitud de moldeo de la composición de resina termoplástica obtenida de forma final y, si el caudal en masa fundida es mayor que 60 g/10 min, surge el problema de que la resistencia al impacto se ve deteriorada.

A continuación, se describe el componente (C).

35 Como se ha descrito anteriormente, el componente (C) comprende al menos un bloque de polímero X que contiene un compuesto de vinilo aromático como componente principal y al menos un bloque de polímero Y que contiene un compuesto de dieno conjugado como componente principal.

El contenido de compuesto de vinilo aromático del componente (C) es de 10 % en peso o más y menos que 50 % en peso.

40 El contenido de enlace de vinilo antes de la hidrogenación del compuesto de dieno conjugado del copolímero de bloques que constituye el componente (C) es de 5 % en peso o más pero menos que 35 % en peso.

45 De los dobles enlaces procedentes del compuesto de dieno conjugado del copolímero de bloques que constituye el componente (C), se hidrogena 1 % en moles o más pero menos que 35 % en moles. Nótese que la expresión "componente principal" significa que la unidad de monómero se encuentra presente en el copolímero en una cantidad de 60 % en masa o más, preferentemente de 80 % en masa o más, más preferentemente de 90 % en masa o más, incluso más preferentemente de 95 % en peso o más.

Como compuestos de vinilo aromático que constituyen el bloque de polímero X, se pueden usar los siguientes compuestos.

50 Sus ejemplos incluyen estireno; alquil estirenos tales como α -metilestireno, p-metilestireno y p-terc-butilestireno; p-metoxiestireno; vinilnaftaleno; 1,2-difeniletileno y divinilbenceno. Estos se pueden usar de manera individual o en combinación de dos o más tipos. De manera especial, el estireno resulta ventajoso desde el punto de vista de coste y resulta apropiado.

Como compuestos de dieno conjugado que constituyen el bloque de polímero Y se pueden usar los siguientes

compuestos.

Sus ejemplos incluyen butadieno, isopreno, piperileno, metilpentadieno, fenilbutadieno, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno y 4,5-dietil-1,3-octadieno. Se pueden usar de forma individual o en combinación de dos o más tipos. De manera especial, se prefieren butadieno y/o isopreno y, desde el punto de vista de resistencia al impacto, el butadieno resulta más preferido.

La estructura del copolímero de bloques parcialmente hidrogenado, el componente (C), no se encuentra particularmente limitada.

Ejemplos de sus estructuras pueden incluir (X-Y)_m-X y (X-Y)_m-K.

La "X" representa un bloque de polímero que presenta un compuesto aromático de vinilo como componente principal.

La "Y" representa un bloque de polímero parcialmente hidrogenado que presenta un compuesto de dieno conjugado como componente principal.

Cuando existe una pluralidad de bloques de polímero, X e Y, en el copolímero, la estructura tal como el peso molecular, la composición y similares de cada bloque puede ser igual o diferente.

La "m" es un número entero de al menos 1 y de como máximo 6.

La "K" representa un residuo de un agente de acoplamiento o un residuo de un iniciador multi-funcional.

La frontera y al parte más lejana de cada bloque de polímero no necesariamente puede distinguirse de forma clara y puede encontrarse en forma de patrón ahusado o patrón de escalera.

La distribución del compuesto de vinilo aromático en los bloques de polímero X e Y no se encuentra particularmente limitada con tal de que el contenido de compuesto de vinilo aromático se encuentre dentro del intervalo anteriormente mencionado. La distribución puede ser regular, ahusada, en forma de escalera, convexa o cóncava.

Además, puede haber una pluralidad de segmentos que presentan contenidos diferentes de compuesto de vinilo aromático.

Además, puede haber una parte cristalina en el bloque de polímero Y.

Entre las estructuras anteriormente mencionadas, se prefiere una que presente dos o más X desde el punto de vista de resistencia al impacto, siendo la estructura X-Y-X especialmente preferida.

En los compuestos de dieno conjugados, el estado de la distribución de los dobles enlaces, que no están hidrogenados, no se encuentra particularmente limitado.

Se describe el método para hidrogenar el compuesto de dieno conjugado.

Por ejemplo, se puede mencionar un método en el que se suministra hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación específico y se hidrogena la parte insaturada.

Los catalizadores de hidrogenación no se encuentran particularmente limitados. Sus ejemplos incluyen (1) catalizadores de hidrogenación, heterogéneos sobre soporte que comprenden metales tales como Ni, Pt, Pd y Ru sobre un soporte de carbono, sílice, alúmina y tierras diatomeas, (2) los denominados catalizadores de hidrogenación de tipo Ziegler que usan sales de metales de transición tales como sales de ácidos orgánicos o sales de acetilacetato de Ni, Co, Fe, Cr y similares y agentes de reducción tales como compuestos de organoaluminio, (3) catalizadores de hidrogenación homogéneos tales como los denominados complejos organometálicos que incluyen compuestos organometálicos de Ti, Ru, Rh y Zr.

De manera específica, se pueden usar los catalizadores de hidrogenación descritos en la Publicación de Patente Japonesa Nos. 42-8704, 43-6636, 63-4841, 1-37970, 1-53851, 2-9041 y similares.

El copolímero de bloques parcialmente hidrogenado, el componente (C), puede presentar un grupo atómico que contiene un grupo polar.

Ejemplos de grupos polares pueden incluir un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo carbonilo, un grupo tiocarbonilo, un grupo haluro ácido, un grupo anhídrido ácido, un grupo de ácido tiocarboxílico, un grupo aldehído, un grupo tioaldehído, un grupo de éster de ácido carboxílico, un grupo amida, un grupo de ácido sulfónico, un grupo de éster de ácido sulfónico, un grupo de ácido fosfórico, un grupo de éster de ácido fosfórico, un grupo amino, un grupo imino, un grupo nitrilo, un grupo piridilo, un grupo quinolina, un grupo epoxi, un grupo tioepoxi, un grupo sulfuro, un grupo isocianato, un grupo isotiocianato, un grupo haluro de silicio, un grupo de alcoxi silicio, un grupo de haluro de estaño, un grupo de ácido bórico, un grupo que contiene boro, un grupo de boronato, un grupo de alcoxi estaño y un grupo de fenil estaño.

La posición del grupo atómico que contiene grupo polar en el copolímero de bloques parcialmente hidrogenado no se encuentra particularmente limitada. Puede estar en la cadena molecular o en el terminal molecular, o puede estar injertado.

5 El método para la fabricación del copolímero de bloques parcialmente hidrogenado, el componente (C), no se encuentra particularmente limitado, sino que se pueden aplicar los siguientes métodos.

Por ejemplo, se puede mencionar un método (modificación primaria) en el que, tras la polimerización que usa un iniciador de polimerización que presenta un grupo funcional especificado y un monómero insaturado que tiene un grupo funcional, el polímero se hidrogena.

10 Además, por ejemplo, se puede aplicar el método descrito en la publicación de patente japonesa N°. 4-39495 (patente de EE.UU. N°. 5.115.035), en la que se hace reaccionar mediante adición un agente de reacción (un compuesto que forma o contiene un grupo funcional que contiene un grupo atómico) con un terminal saliente de un polímero obtenido mediante el uso de un compuesto de metal alcalino como catalizador de polimerización y, posteriormente, se hidrogena el copolímero.

15 También, se puede aplicar un método en el que se hace reaccionar un copolímero de bloques con un compuesto de metal organo-alcalino (una reacción de metalación) y, posteriormente, con un agente de modificación, y posteriormente se hidrogena.

Además, se puede aplicar un método en el que el copolímero se hidrogena en primer lugar, posteriormente se somete a una reacción de metalación y a continuación se hace reaccionar con un agente de modificación.

20 Dependiendo de los tipos de agentes de modificación, el grupo hidroxilo, grupo amino y sus otros grupos pueden estar en forma de sal de organometal en la etapa de reacción. En tal caso, se pueden tratar con un compuesto que presenta un hidrógeno activo tal como agua y un alcohol para la conversión de nuevo en grupo hidroxilo, grupo amino y similares.

De igual forma, el grupo funcional del agente de modificación puede haberse unido con un grupo protector, que puede estar desprotegido durante o después de la hidrogenación.

25 Además, se puede aplicar un método (modificación secundaria) en el que se hace reaccionar un copolímero de bloques hidrogenado parcialmente no modificado o un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado y principalmente modificado, preparado como se ha descrito anteriormente, con un compuesto que presenta un grupo funcional específico.

30 En el copolímero de bloques parcialmente hidrogenado, el componente (C), el contenido de compuesto de vinilo aromático es de 10 % en peso o más pero menos que 50 % en peso, más preferentemente 20 % en peso o más pero menos que 50 % en peso, del modo más preferido 35 % en peso o más pero menos que 50 % en peso.

35 Cuando el contenido de compuesto de vinilo aromático es 10 % en peso o más, se mejora la afinidad del copolímero de bloques con la resina estirénica y/o PPE (componente A) de manera que la cantidad del copolímero de bloques presente en la interfase entre la fase de componente A y la fase de componente B se hace suficiente, dando lugar a una efecto de compatibilidad mejorado. Por otra parte, siendo el contenido de compuesto aromático de vinilo de 80 % en peso o menos, la flexibilidad obtenida y afinidad del copolímero de bloques con el componente A no resulta excesiva y por tanto el copolímero de bloques no se incorpora de forma sencilla a la fase de componente A. De este modo, se puede obtener un efecto de compatibilidad suficiente.

40 De igual forma, siendo el contenido de compuesto aromático de vinilo de 10 % en peso o más pero menos que 50 % en peso, se confirmó que era posible obtener un excelente efecto de compatibilidad.

El contenido de enlace de vinilo antes de la hidrogenación en el compuesto de dieno conjugado del copolímero de bloques parcialmente hidrogenado, el componente (C), es de 5 % en peso o más y menos que 35 % en peso, y preferentemente al menos 10 % en peso y como máximo 30 % en peso.

45 Nótese que "contenido de enlace de vinilo" se refiere a la proporción, antes de la hidrogenación, de dienos conjugados incorporados al copolímero de bloques con enlace 1,2 y enlace 3,4 con respecto a los incorporados con los modos de enlace 1,2, enlace 3,4 y enlace 1,4.

50 Cuando el contenido de enlace de vinilo es de 3 % en peso o más, se obtiene suficiente flexibilidad en la composición de resina deseada de forma final. De igual forma, cuando el contenido de enlace de vinilo es menor que 50 % en peso, se obtiene características prácticamente suficientes en términos de resistencia térmica y rigidez. Además, la afinidad con el componente (B) no resulta excesiva y de este modo el copolímero de bloques no se incorpora de forma sencilla a la fase de componente B y se puede garantizar una cantidad suficiente de copolímero de bloques presente en la interfase entre la fase de componente A y la fase de componente B. De este modo, se puede obtener una resistencia al impacto prácticamente suficiente.

De los dobles enlaces procedentes del compuesto de dieno conjugado del copolímero de bloques parcialmente

hidrogenado, el componente (C), se hidrogena 1 % en moles o más pero menos que 35 % en moles.

Preferentemente, el grado de hidrogenación es de 5 % en moles o más pero menos que 35 % en moles, más preferentemente 10 % en moles o más pero menos que 35 % en moles, del modo más preferido 15 % en moles o más pero menos que 35 % en moles.

5 Cuando el grado de hidrogenación de los dobles enlaces procedentes de la unidad de compuesto de dieno conjugado del copolímero de bloques parcialmente hidrogenado, el componente (C), es de 1% en moles o más, se puede garantizar una excelente resistencia al envejecimiento térmico y resistencia al impacto. De igual forma, cuando el grado de hidrogenación es menor que 40 % en moles, se obtiene una elaborabilidad excelente, estiramiento por tracción, resistencia al impacto y aptitud de fabricación del copolímero.

10 Debería notarse que el grado de hidrogenación del contenido de enlace de vinilo del copolímero de bloques parcialmente hidrogenado, el componente (C), es de 85 % en moles o más y, además, preferentemente de 87 % en moles o más.

En el presente documento, el "grado de hidrogenación del contenido de enlace de vinilo" se refiere al grado de hidrogenación cuando el contenido de enlace de vinilo se fija en 100.

15 Haciendo que el grado de hidrogenación del contenido de enlace de vinilo en el copolímero de bloques parcialmente hidrogenado, el componente (C), sea de 85 % en moles o más, se confirmó que era posible obtener una resistencia térmica superior y resistencia al envejecimiento térmico en la composición de resina termoplástica deseada finalmente.

20 Cuando, de los dobles enlaces procedentes del dieno conjugado del copolímero de bloques parcialmente hidrogenado, el componente (C), la proporción de estos hidrogenados viene indicada por H (% en moles) y la proporción del contenido de vinilo en la unidad de dieno conjugada viene indicada por V (% en moles), es preferible que se cumplan las condiciones $0,9 < (H/V)$ y $(H/V) < 1,6$.

Si (H/V) supera 0,9, se obtienen excelente resistencia al envejecimiento térmico y resistencia al impacto.

Además, si (H/V) es menor que 1,6, la resistencia al impacto y la elaborabilidad se hacen excelentes.

25 El peso molecular medio expresado en peso del copolímero de bloques parcialmente hidrogenado (C), el componente (C), es preferentemente de al menos 40.000 y como máximo 200.000, más preferentemente de al menos 50.000 y como máximo 150.000, incluso más preferentemente de al menos 60.000 y como máximo 90.000.

Cuando el peso molecular medio expresado en peso es de 40.000 o más, la resistencia al impacto se vuelve excelente y, cuando el mismo es de 200.000 o menos, la elaborabilidad se hace excelente.

30 Nótese que el "peso molecular medio expresado en peso" se puede obtener por medio del uso de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) por medio de conversión de poliestireno.

El peso molecular medio expresado en peso del bloque de polímero X que contiene un compuesto de vinilo aromático como componente principal y que constituye el copolímero de bloques parcialmente hidrogenado, el componente (C), es preferentemente de 5.000 a 50.000.

35 Por otra parte, el peso molecular medio expresado en peso del bloque de polímero Y que contiene el compuesto de dieno conjugado como componente principal es preferentemente de 5.000 a 70.000.

Si el peso molecular del bloque de polímero X es de 5.000 o más, se mejora la afinidad con el componente (A).

De igual forma, si el peso molecular del bloque de polímero Y es de 5.000 o más, se mejora la afinidad con el componente (B) y se obtiene un buen efecto de compatibilidad.

40 Además, cuando el peso molecular del bloque de polímero X es 50.000 o menos y el peso molecular del bloque de polímero Y es de 70.000 o menos, la elaborabilidad se vuelve excelente y se mejora la aptitud de dispersión del copolímero en la composición de resina que comprende los componentes (A) y (B) y se obtiene una excelente compatibilidad.

45 El caudal en masa fundida (MFR: 230 °C, 2,16 kg de carga) del copolímero de bloques parcialmente hidrogenado, el componente (C), es preferentemente de 0,1 a 100 g/10 min, más preferentemente de 0,3 g a 50 g/10 min, incluso más preferentemente de 0,5 a 20 g/10 min, del modo más preferido de 1 g a 10 g/10 min.

Si el caudal en masa fundida es de 0,1/10 min o más, se mejoran la elaborabilidad y el efecto de compatibilidad.

Por otra parte, si el caudal en masa fundida es de 100 g/10 min o menos, se obtiene un efecto de refuerzo de la frontera entre los componentes A y B y se mejora la resistencia al impacto de la composición de resina.

La temperatura máxima de $\tan\delta$ basada en el bloque de polímero Y, que constituye el componente (C) y que contiene un compuesto de dieno conjugado como componente principal, es preferentemente de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menos, más preferentemente de $-64\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menos, incluso más preferentemente de $-66\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menos.

5 Cuando la temperatura máxima es de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menos, se obtiene una excelente resistencia al impacto en la composición de resina deseada finalmente.

10 Nótese que el pico de $\tan\delta$ es un valor obtenido estableciendo un corte de muestra con un tamaño de 10 mm de anchura y 35 mm de longitud en un instrumento ARES (fabricado por TA Instruments, nombre comercial) con una geometría de tipo torsión y llevando a cabo la medición con una longitud de medición eficaz de 25 mm, una deformación de 0,5 %, una frecuencia de 1 Hz y una tasa de aumento de la temperatura de $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Se puede obtener la temperatura máxima de $\tan\delta$ llevando a cabo una medición automatizada usando un Orchestrator RSI (fabricado por TA Instruments, nombre comercial).

15 Es preferible que el componente (C) se encuentre presente en una cantidad grande en la interfase entre los componentes (A) y (B) y que la proporción de dicho componente (C) basado en su cantidad total añadida sea preferentemente mayor que 85 %. Con ello, es posible obtener una excelente resistencia al impacto y características de estiramiento de tracción en la composición de resina termoplástica deseada.

Nótese que la proporción del componente (C) presente en la interfase se puede obtener por medio del siguiente método.

20 Concretamente, se corta una rebanada ultra-fina de superficie paralela a la dirección del flujo de resina en el momento del moldeo por medio de ultramicrotomo a partir de un producto moldeado por inyección de la composición de resina termoplástica. Esto se somete a tinción con tetróxidos de rutenio y se fotografía su imagen ampliada 10.000 veces por medio de un microscopio de transmisión electrónica. Posteriormente, se lleva a cabo un análisis de imágenes de esta fotografía. Cuando se mide la proporción de área (CA) del componente (C) presente en la fase del componente (A) y la fase del componente (B), tal y como se observa en la fotografía, y la proporción de mezcla del componente (C) en la composición de resina termoplástica vienen indicada como CB, se puede obtener la proporción de la presencia del componente (C) en la interfase a partir de $((CB)-(CA))/(CB) \times 100\%$.

A continuación, se describen métodos para la producción del copolímero de bloques parcialmente hidrogenado, el componente (C).

Los métodos no se encuentran particularmente limitados y se pueden aplicar métodos conocidos.

30 Por ejemplo, se puede producir un copolímero de bloques por medio de polimerización de un compuesto de vinilo aromático y un compuesto de dieno conjugado en un disolvente inerte, de acuerdo con una técnica de polimerización de anión útil usando un catalizador de organolitio, como se describe en la publicación de patente japonesa N^o. 36-19286.

35 Ejemplos específicos de catalizador de organolitio pueden incluir compuestos de monolitio tales como n-butilitio, sec-butilitio y terc-butilitio. Los métodos de polimerización pueden incluir un método en el que se forma un copolímero de bloques por medio de polimerización sucesiva en un orden de X, Y y X; un método en el que se forma una estructura de copolímero de tribloque que presenta la estructura de X-Y-X haciendo reaccionar un agente de acoplamiento bifuncional tras la formación de un copolímero de bloques útil de tipo X-Y con el orden de X-Y; un método en el que se forma un copolímero de tribloque que presenta una estructura X-Y-X mediante el uso de un compuesto de dilitio y polimerizando con el orden de X e Y; y similares. Para obtener el copolímero de bloques, se puede ajustar el contenido de compuesto aromático de vinilo por medio de una composición de monómero de alimentación del compuesto de vinilo aromático y el compuesto de dieno conjugado.

45 De igual forma, se puede ajustar el contenido de enlace de vinilo procedente del compuesto de dieno conjugado mediante el uso de un regulador de contenido de vinilo. Los reguladores de contenido de vinilo pueden incluir aminas tales como N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, trimetilamina, trietilamina y diazabicyclo[2,2,2]octano; éteres tales como tetrahidrofurano, dimetil éter de dietilenglicol y dibutil éter de dietilenglicol; tioéteres; fosfinas; fosforamidas; sal de alquilbecenosulfonato; alcóxidos de potasio y sodio; y similares.

50 Sometiendo el copolímero de bloques preparado por medio de los métodos anteriormente mencionados a reacción de hidrogenación de acuerdo con el método conocido, se obtiene el copolímero de bloques parcialmente hidrogenado deseado.

De manera específica, tras añadir la cantidad objetivo de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación en un disolvente inerte predeterminado, se obtiene una disolución de copolímero de bloques parcialmente hidrogenado.

A partir de la disolución de copolímero de bloques parcialmente hidrogenado obtenida como se ha comentado

anteriormente, se obtiene el copolímero de bloques parcialmente hidrogenado sometiendo la disolución a un tratamiento de retirada de disolvente de acuerdo con el método conocido. Nótese que dependiendo de las necesidades, se puede someter a un tratamiento de eliminación de ceniza para retirar metales. Además, si se requieren, se puede usar de forma apropiada un terminador de reacción, antioxidante, agente de neutralización, tensioactivo y similares.

A la composición de resina termoplástica de la presente realización, se pueden añadir cualesquiera aditivos, si fuese necesario.

Los aditivos no se encuentran limitados con tal de que sean los que se generalmente se mezclan con las resinas. Ejemplos de aditivos pueden incluir sustancias de relleno inorgánicas tales como sílice, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sulfato de calcio, y talco; fibras orgánicas; pigmentos tales como óxido de titanio, negro de carbono y óxido de hierro; lubricantes tales como ácido esteárico, ácido behénico, estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de magnesio y etilen bis(esteramida); agentes de liberación de molde; plastificantes tales como polisiloxano orgánico y aceite mineral; anti-oxidantes basados en fósforo y con impedimento estérico de fenol; retardadores de llama; absorbedores ultra-violeta; agentes antiestáticos; agentes de refuerzo tales como fibras de vidrio, fibras de carbono y fibras cerámicas. Estos se pueden usar de forma individual o en combinaciones.

Además, se puede añadir en pequeña cantidad un copolímero hidrogenado de un compuesto aromático de vinilo y un compuesto de dieno conjugado, en el que se hidrogena 75 % en moles o más del enlace doble procedente del compuesto de dieno conjugado, lo que corresponde a 10 % o menos de la composición de resina termoplástica obtenida finalmente.

En el proceso de producción de la composición de resina termoplástica de la presente realización, se pueden usar métodos conocidos de forma convencional.

Por ejemplo, se puede usar un método de fusión y amasado que emplea dispositivos de mezcla comunes tales como un dispositivo de mezcla de Banbury, un dispositivo de extrusión de husillo único, un dispositivo de extrusión de doble husillo, un co-amasador y un dispositivo de extrusión de husillo múltiple, y un método en el que cada componente se disuelve o se mezcla por dispersión y, posteriormente, se retira el disolvente mediante calentamiento.

Preferentemente, el medio se escoge de manera que se disuelven una resina estirénica o una poli(resina de éter de fenileno) (A), una resina olefínica (B) y un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado (C) y se mezcla de forma suficiente, y se amasan en una condición en la cual el copolímero de bloques parcialmente hidrogenado (C) migre hasta la interfase entre la fase (A) y la fase (B), concretamente, a una temperatura de 180 °C o más, preferentemente de 200 °C o más, y a una tasa de cizalladura de 100/s. De manera especial, es preferible un método para usar un dispositivo de extrusión de husillo doble.

De igual forma, una realización de los presente métodos de moldeo consiste en producir una pella maestra por medio de amasado de las resinas mediante los métodos anteriormente mencionados y, por medio del uso de la pella, llevar a cabo el moldeo o, si se requiere, el moldeo por formación de espuma.

Llevando a cabo el procesado usando la composición de resina termoplástica de la presente invención, se pueden generar productos de moldeo de resina con las formas deseadas.

En el procesado, se pueden aplicar los métodos de moldeo conocidos hasta ahora. Por ejemplo, se puede fabricar fácilmente la composición de resina termoplástica para dar lugar a una variedad de productos prácticamente útiles tales como láminas, espumas, películas y artículos moldeados por inyección, moldeados por soplado, moldeados por presión, moldeados a vacío, moldeados a vacío/presión, moldeados con calor y moldeados por rotación de varias formas, por medio de extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por rotación, formación de espuma química, formación de espuma física y similares.

De manera especial, los productos moldeados obtenidos a partir de la composición de resina termoplástica de la presente realización resultan apropiados para envases de alimentos debido a sus excelentes características de resistencia física, resistencia al envejecimiento térmico así como también seguridad.

Ejemplos

A continuación, se describe con más detalle la presente realización por medio de los Ejemplos y de los Ejemplos Comparativos, pero la presente realización no se encuentra limitada a los mismos.

(1) Componentes a usar y su producción

Componente (A): resina estirénica y/o poli(resina de éter de fenileno)

(A-1): Resina estirénica

Una poli(resina de estireno) resistente al impacto disponible comercialmente: 475 D (fabricada por A & M Styrene

Co., Ltd., nombre comercial).

(A-2): Poli(resina de éter de fenileno)

Un polímero de 2,6-xilenol: peso molecular medio expresado en peso en términos de poliestireno = 21.000

Componente (B): resina olefínica

- 5 Resina de homo-polipropileno disponible comercialmente: PL500A (fabricada por Montel SDK Sunrise Corp., nombre comercial)

Componente (C): copolímero de bloques

(Polímeros 1, 2 y 3)

- 10 Se lavó un autoclave que presentaba un volumen interno de 100 (L) equipado con un agitador y camisa y se secó, y se sustituyó la atmósfera interior por nitrógeno. Se introdujo el mismo una disolución de ciclohexano que contenía 20 partes en peso de estireno que había sido purificado de antemano.

- 15 Posteriormente, se añadieron al mismo n-butillitio y tetrametiletilendiamina y se llevó a cabo la polimerización durante 1 hora a 70 °C. A continuación, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 60 partes en peso de butadieno purificado de antemano y se llevó a cabo la polimerización durante 1 hora. Además, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 20 partes en peso de estireno, seguido de polimerización durante 1 hora.

Se tomó una muestra de una parte de la disolución de copolímero de bloques obtenida, sobre la cual se añadieron 0,3 partes en peso de 3-(3,5-di-b-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo basado en 100 partes en peso del copolímero de bloques y, posteriormente, se retiró el disolvente por medio de calentamiento (el copolímero obtenido se indica como "Polímero 1").

- 20 El polímero 1 presenta un contenido de estireno de 40 % en peso, un contenido de enlace de 1,2-vinilo en la unidad de polibutadieno de 14 % en peso y un peso molecular medio expresado en peso de 67.000.

Nótese que el contenido de estireno y el contenido de enlace de vinilo se midieron usando RMN como se describe a continuación (2-1). Se midió el peso molecular expresado en número por medio del uso de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC), como se describe a continuación (2-3).

- 25 Posteriormente, por medio del uso del resto de la disolución de copolímero de bloques, se llevó a cabo la hidrogenación a 70 °C con di-p-trisbis(1-ciclopentadienil)titanio y n-butillitio como catalizador de hidrogenación. Se tomó una muestra de una parte de la disolución de polímero para obtener el "Polímero 2". El grado de hidrogenación del Polímero 2 fue de 21 % siendo el tiempo requerido tras el comienzo de la hidrogenación de 20 minutos. Nótese que el grado de hidrogenación se midió por medio del uso de un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN).
- 30 También, se controló el grado de hidrogenación por medio del uso de la cantidad de gas de hidrógeno suministrado por medio de un medidor de flujo e interrumpiendo el suministro de gas cuando se obtuvo el nivel deseado de hidrogenación.

- 35 Se sometió el resto de la disolución de polímero a hidrogenación de nuevo para obtener el copolímero, "Polímero 3". El grado de hidrogenación del Polímero 3 fue de 33 % siendo el tiempo requerido tras el comienzo de la hidrogenación de 28 minutos.

A partir de las respectivas disoluciones de copolímero, se retiró el disolvente por medio de calentamiento tras la adición de un estabilizador como en la preparación del Polímero 1, con el fin de preparar varios Polímeros (2 y 3). La Tabla 1 muestra la estructura de polímero de cada muestra.

(Polímeros 4, 5 y 6).

- 40 Exceptuando que se produjeron modificaciones en la cantidad de estireno introducido y en las cantidades de n-butillitio y tetrametiletilendiamina, se obtuvo un copolímero de bloques de la misma forma que en la preparación del Ejemplo 1. El polímero obtenido presentó un contenido de estireno de 47 % en peso, un contenido de enlace de vinilo 1,2 en la unidad de polibutadieno de 23 % en peso y un peso molecular medio expresado en número de 74.000 (indicado como "Polímero 4").

- 45 Se sometió la disolución de copolímero de bloques restante a hidrogenación de nuevo para obtener disoluciones de copolímero de "Polímero 5" y "Polímero 6".

El grado de hidrogenación del Polímero 5 fue de 27 % y el tiempo requerido tras el comienzo de la hidrogenación fue de 25 minutos.

- 50 De igual forma, el Polímero 6 presentó un grado de hidrogenación de 34 % y el tiempo requerido desde el comienzo de la hidrogenación fue de 30 minutos.

A partir de las disoluciones del copolímero, se retiró el disolvente por medio de calentamiento tras la adición de un estabilizador como en el caso de la preparación del Polímero 1 para preparara varios polímeros (5 y 6). La estructura de polímero de cada muestra se muestra en la Tabla 1.

(Polímeros 7 y 8)

- 5 Se lavó un autoclave que presentaba un volumen interno de 100 (L) equipado con un agitador y camisa y se secó, y se sustituyó la atmósfera interior por nitrógeno. Se introdujo el mismo una disolución de ciclohexano que contenía 23,5 partes en peso de estireno que había sido purificado de antemano.

- 10 Posteriormente, se añadieron al mismo n-butilitio y tetrametiletilendiamina y se llevó a cabo la polimerización durante 1 hora a 70 °C. A continuación, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 53 partes en peso de butadieno purificado de antemano y se llevó a cabo la polimerización durante 1 hora. Además, se añadió una disolución de ciclohexano que contenía 23,5 partes en peso de estireno, seguido de polimerización durante 1 hora.

- 15 Se tomó una muestra de una parte de la disolución de copolímero de bloques obtenida, sobre la cual se añadieron 0,3 partes en peso de 3-(3,5-di-b-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo basado en 100 partes en peso del copolímero de bloques y, posteriormente, se retiró el disolvente por medio de calentamiento (el copolímero obtenido se indica como "Polímero 7"). El polímero 7 presenta un contenido de estireno de 47 % en peso, un contenido total de enlace de vinilo en la unidad de poliisopreno de 20 % en peso y un peso molecular medio expresado en peso de 72.000.

- 20 Posteriormente, por medio del uso del resto de la disolución de copolímero de bloques, se llevó a cabo la hidrogenación a 70 °C con di-p-trisbis(1-ciclopentadienil)titanio y dibutilmagnesio como catalizador de hidrogenación para obtener el "Polímero 8". El grado de hidrogenación del Polímero 8 fue de 34 %.

A partir de la disolución de copolímero, se retiró el disolvente por medio de calentamiento tras la adición del Polímero 1 para preparar el Polímero 8. La Tabla 1 muestra la estructura de polímero de cada muestra.

(Polímero 9)

- 25 Exceptuando que se modificaron la cantidad de estireno introducida y las cantidades de n-butilitio y tetrametiletilendiamina añadidas, se obtuvo un copolímero de bloques de la misma forma que en la preparación del Polímero 1. El polímero obtenido presentó un contenido de estireno de 43 % en peso, un contenido de enlace de vinilo 1,2 en la unidad de poliuretano de 73 % en peso y un peso molecular medio expresado en número de 71.000.

- 30 Además, por medio del uso de la disolución de copolímero de bloques, se llevó a cabo la hidrogenación de la misma forma que en la preparación del Polímero 2 con el fin de preparar el "Polímero 9" con un grado de hidrogenación de 63 %. La Tabla 1 muestra la estructura del polímero.

(Polímeros 10 a 15)

Exceptuando que se modificaron la cantidad de estireno introducida y las cantidades de n-butilitio, tetrametiletilendiamina y butadieno añadidas, se obtuvo un copolímero de bloques de la misma forma que en la preparación de los Polímeros 1 a 6 y Polímero 9.

- 35 De acuerdo con la necesidad, se llevó a cabo la hidrogenación de forma similar. La estructura de polímero de cada muestra se muestra en la Tabla 1.

(2) Evaluación de la composición y estructura del copolímero de bloques

(2-1) Contenido de estireno, contenido de enlace de vinilo en la unidad de dieno conjugado y grado de hidrogenación del doble enlace procedente del dieno conjugado.

- 40 Se midieron las cantidades de unidad de estireno y enlace 1,4, enlace 1,2 y unidades de etileno y butileno procedentes de butadieno del polímero por medio de análisis espectral de resonancia magnética nuclear (RMN) de acuerdo con las siguientes condiciones.

Instrumento de medición: JNM-LA400 (fabricado por JEOL Ltd.)

Disolvente: cloroformo deuterado

- 45 Muestras de medición: muestras tomadas antes y después de la hidrogenación del polímero

Concentración de muestra: 50 mg/ml

Frecuencia de medición: 400 MHz

Estándar de cambio químico: TMS (tetrametilsilano)

Retardo del pulso: 2,904 s

Número de barridos: 64 veces

Anchura del pulso: 45°

Temperatura de medición: 26 °C

- 5 (2-2) Contenido del bloque de polímero que contiene un monómero aromático de vinilo de bloques de estireno como componente principal
- Esto se midió por medio de un método de oxidación de tetróxido de osmio que se describe en I.M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429, (1946).
- Muestras de medición: muestras tomadas antes de la hidrogenación del polímero.
- 10 Disolución para la descomposición del polímero: una disolución de 0,1 g de ácido ósmico en 125 ml de terc-butanol
- (2-3) Peso molecular medio expresado en peso, peso molecular medio expresado en número y distribución de peso molecular
- Se midieron el peso molecular medio expresado en peso, el peso molecular medio expresado en número y la distribución de peso molecular (peso molecular medio expresado en peso/peso molecular medio expresado en número) del copolímero (A) por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) de acuerdo con las siguientes condiciones.
- 15 Instrumento de medición: LC-10 (fabricado por Shimadzu Corporation)
- Columna: TSK gel GMNXL (4,6 mm ID x 30 cm), 2 columnas
- Disolvente: Tetrahidrofurano
- 20 Muestra para curva de calibración: poliestireno estándar disponible comercialmente (fabricado por Tosoh Corporation), medición de 10 puntos.
- Se obtuvo la distribución de peso molecular calculando la proporción del peso molecular medio expresado en peso obtenido con respecto al peso molecular medio expresado en número.

Número de polímero	Estructura de polímero de bloques	Componente X (nota 1)	Componente Y (nota 1)	Contenido de agua de hidratación (%) en peso	Grado de hidratación (%) en moles	Grado de hidratación (%) en moles	Distribución de peso molecular
1*	40	60	14	0	0	0	67.000/1.1
2	40	60	14	21	87	87	67.000/1.1
3	40	60	14	33	95	95	67.000/1.1
4*	47	53	23	0	0	0	74.000/1.1
5	47	53	20	0	89	89	74.000/1.1
6	44	56	20	0	92	92	74.000/1.1
7	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
8	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
9	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
10	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
11	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
12	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
13	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
14	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
15	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
16	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
17	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
18	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
19	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
20	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
21	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
22	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
23	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
24	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
25	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
26	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
27	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
28	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
29	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
30	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
31	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
32	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
33	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
34	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
35	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
36	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
37	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
38	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
39	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
40	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
41	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
42	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
43	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
44	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
45	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
46	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
47	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
48	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
49	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
50	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
51	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
52	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
53	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
54	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
55	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
56	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
57	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
58	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
59	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
60	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
61	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
62	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
63	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
64	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
65	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
66	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
67	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
68	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
69	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
70	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
71	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
72	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
73	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
74	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
75	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
76	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
77	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
78	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
79	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
80	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
81	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
82	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
83	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
84	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
85	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
86	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
87	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
88	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
89	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
90	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
91	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
92	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
93	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
94	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
95	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
96	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
97	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
98	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
99	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1
100	44	56	20	0	94	94	74.000/1.1

Nota 1 Bloque de poliestireno
 Nota 2 Bloque de poliolefino o bloque de poliisopreno
 * El contenido de agua de hidratación se refiere al polímero seco.

(3) Preparación de la composición de resina

En los siguientes Ejemplos 1 a 8 y 10, se mezclaron los respectivos componentes (A), (B) y (C) en las proporciones que se muestran en la Tabla 2 siguiente. Posteriormente se mezclaron las resinas y se amasaron a 200 °C usando un dispositivo de extrusión de doble husillo de 30 mm y se sometieron a formación de pellas.

5 Nótese que los estándares de medición y los métodos de ensayo para las propiedades físicas que se muestran en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos son como se muestra a continuación. Se conformaron las pellas obtenidas para dar lugar a una lámina de 0,4 mm de espesor por medio de un dispositivo de extrusión a 200 °C y se midieron varias de las características que se muestran en los siguientes 1 a 4.

10 En el Ejemplo 9, se mezclaron los respectivos componentes (A), (B) y (C) en una proporción que se muestra en la siguiente Tabla 2. Posteriormente se mezclaron las resinas y se amasaron a 270 °C usando un dispositivo de extrusión de doble husillo y se sometieron a formación de pellas.

Nótese que los estándares de medición y los métodos de ensayo de las propiedades físicas mostradas en los Ejemplos son como se muestra a continuación.

15 Se conformaron las pellas obtenidas para dar lugar a una lámina de 0,4 mm de espesor por medio de un dispositivo de extrusión de láminas de 40 mm a 270 °C y se evaluaron varias de las características que se muestran en los siguientes (4-1) a (4-4).

(4) Evaluación de la composición de resina

20 (4-1) Propiedad de estiramiento por tracción: se midió el estiramiento por tracción hasta rotura de una pieza de ensayo moldeada en forma de lámina de acuerdo con ASTM D638. Nótese que la velocidad de tracción fue de 10 mm/min.

(4-2) Rigidez: se midió el módulo de tracción llevando a cabo el ensayo de tracción de una pieza de ensayo moldeada con forma de lámina de acuerdo con ASTM D638. Nótese que la velocidad de tracción fue de 10 mm/min.

25 (4-3) Resistencia al impacto con dardo: se midió la resistencia al impacto con dardo llevado a cabo el ensayo de impacto con dardo con una muestra de ensayo moldeada en forma de lámina a 23 °C de acuerdo con ASTM D1709, después de determinar la mejor condición usando un peso de caída de 1/2 pulgada de radio, que se deja caer desde un altura de 80 cm a 120 cm.

30 (4-4) Resistencia al envejecimiento térmico: cuando se somete a extrusión con forma de lámina la composición de resina, se mantiene la composición en la máquina de extrusión a una temperatura de 245 °C durante 10 minutos. Posteriormente, se somete a extrusión con forma de lámina y se evalúa visualmente la condición superficial de la lámina. Se evaluaron la forma en la que la lámina conformada abandona el dispositivo de extrusión y su rugosidad superficial por medio de las tres puntuaciones siguientes:

O (sin envejecimiento térmico) < Δ (ligero envejecimiento térmico) < X (envejecimiento térmico)

Con respecto a las características de las composiciones de resina de los Ejemplos 1 a 10 y de los Ejemplos Comparativos 1 a 9, la Tabla 2 muestra los resultados de la evaluación.

35 (Ejemplos 1 a 10)

40 En la composición de resina termoplástica obtenida por medio de mezcla de 95 a 5 partes en peso de una resina estirénica y/o de una poli(resina de éter de fenileno) (componente A)), de 5 a 95 partes en peso de una resina olefínica (componente B)), y de 1 a 28 partes en peso de un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado (componente C)) basado en 100 partes en peso de la cantidad total de los componentes (A) y (B), cuando el componente (C) presenta un bloque de polímero X que presenta un compuesto de vinilo aromático como componente principal, el contenido del compuesto de vinilo aromático en el componente (C) fue de al menos 10 % en peso y como máximo 80 % en peso, el contenido de enlace de vinilo antes de la hidrogenación en el compuesto de dieno conjugado en el copolímero de bloques, que constituye el componente (C), fue de al menos 3 % en peso pero fue menor que 50 % en peso, y, se hidrogenó 1 % en moles o más pero menos que 40 % en moles de los dobles enlaces procedentes del compuesto de dieno conjugado del copolímero de bloques, que constituye el componente (C), se obtienen composiciones de resina termoplásticas con excelentes características físicas tales como propiedad de estiramiento por tracción, propiedad de resistencia al impacto con dardo y módulo de tracción, así como también buenas características relativas a la resistencia frente al envejecimiento térmico.

(Ejemplo Comparativo 1)

50 El presente es un ejemplo de una composición de resina que comprende 63 partes en peso de poliestireno (A) resistente al impacto y 37 partes en peso de polipropileno (B), sin la adición de copolímero (C) de bloques parcialmente hidrogenado.

La composición mostró una pobre compatibilidad y estiramiento por tracción y propiedades de impacto con dardo extremadamente inferiores. De igual forma, tampoco se puede evaluar la resistencia al envejecimiento térmico como aceptable con fines prácticos.

(Ejemplos Comparativos 2 a 7)

- 5 Estos fueron ejemplos de composiciones de resina que comprendían 63 partes en peso de poliestireno (A) resistente al impacto y 37 partes en peso de polipropileno (B), sobre las cuales se añaden copolímeros de bloques (C).

10 No obstante, los polímeros 1, 4, 7, 9, 11 y 12 que formaron los copolímeros de bloques, el componente (C), no presentaron las estructuras específicas por la presente invención. Por tanto, en los respectivos ejemplos comparativos, las características tales como la propiedad de estiramiento por tracción, propiedad de resistencia al impacto con dardo y módulo de tensión carecen de un buen equilibrio con fines prácticos, y, además, la resistencia al envejecimiento térmico resultó extremadamente pobre.

(Ejemplos comparativos 8 y 9)

- 15 En estos ejemplos comparativos, el grado de hidrogenación de los dobles enlaces del compuesto de dieno conjugado que formó el copolímero de bloques parcialmente hidrogenado fue demasiado elevado. De este modo, no fue posible evaluar las composiciones de resina como aceptables con fines prácticos en términos de propiedades mecánicas, es decir, las características de resistencia física tales como estiramiento por tracción, resistencia al impacto con dardo y módulo de tracción.

Tabla 2

	Composición de resina			Componente C		Características		
	Componente A (A-1) (partes en peso)	Componente B (A-2) (partes en peso)	Polímero	(partes en peso)	Estiramiento (%)	Resistencia al esfuerzo (Kg. cm)	Modulo de elasticidad	Resistencia al esfuerzo
El. 1	63	37	2	10	180	80	16400	0
El. 2	63	37	3	10	185	81	16600	0
El. 3	63	37	5	10	190	83	16700	0
El. 4	63	37	6	10	190	85	16700	0
El. 5	63	37	8	10	195	82	16100	0
El. 6	63	37	10	10	190	65	16700	0
El. 7	63	37	6	7	170	75	16900	0
El. 8	63	37	6	15	200	88	15700	0
El. 9	31.5 31.5	37	6	10	190	87	16400	0
El. 10	63	37	13	10	180	84	16100	0
El. Como. 1	63	37	-	0	5	7	17500	XX
El. Como. 2	63	37	1	10	35	27	13900	XX
El. Como. 3	63	37	4	10	40	35	13700	XX
El. Como. 4	63	37	7	10	35	33	13700	XX
El. Como. 5	63	37	9	10	105	48	13400	Δ
El. Como. 6	63	37	11	10	70	40	13600	XX
El. Como. 7	63	37	12	10	95	46	14200	Δ
El. Como. 8	63	37	14	10	98	49	14100	0
El. Como. 9	63	37	15	10	100	48	15500	0

Aplicación industrial

5 De acuerdo con la presente invención, mediante la adición de un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado a una resina estirénica y/o una poli(resina de éter de fenileno) y una poli(resina olefínica), se obtuvieron una composición de resina termoplástica y su producto moldeado, con excelentes características físicas tales como propiedad de estiramiento por tracción, propiedad de resistencia al impacto por dardo y módulo de tracción, así como también buena resistencia al envejecimiento térmico y excelente elaborabilidad.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de resina termoplástica que comprende:
- (A) de 95 a 5 partes en peso de una resina estirénica y/o una poli(resina de éter de fenileno),
 - (B) de 5 a 95 partes en peso de una resina olefínica; y
 - 5 (C) de 1 a 28 partes en peso de un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado basado en 100 partes en peso del peso total de los componentes (A) y (B), en el que el componente (C) comprende al menos un bloque de polímero X que contiene un compuesto de vinilo aromático como componente principal y al menos un bloque de polímero Y que contiene un compuesto de dieno conjugado como componente principal,
- 10 el contenido de compuesto de vinilo aromático en el componente (C) es de 10 % en peso o más y menos que 50 % en peso,
- el contenido de enlace de vinilo antes de la hidrogenación del compuesto de dieno conjugado en el componente (C) es de 5 % en peso o más pero menos que 35 % en peso,
- 85 % en moles o más del contenido de enlace de vinilo en el componente (C) se hidrogena, y
- 15 1 % en moles o más y menos que 35 % en moles de los dobles enlaces procedentes del compuesto de dieno conjugado en el componente (C) son hidrogenados.
2. La composición de resina termoplástica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que 5 % en moles o más y menos que 35 % en moles de los dobles enlaces procedentes del compuesto de dieno conjugado en el componente (C) están hidrogenados.
- 20 3. La composición de resina termoplástica de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el componente (A) es una resina estirénica.
4. La composición de resina termoplástica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el peso molecular medio expresado en peso del bloque de polímero X que contiene el compuesto de vinilo aromático como componente principal es de 5.000 a 50.000.
- 25 5. La composición de resina termoplástica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el peso molecular medio expresado en peso de copolímero de bloques parcialmente hidrogenado del componente (C) es de al menos 40.000 y como máximo 200.000.
6. Un producto moldeado obtenido por medio de moldeo de la composición de resina termoplástica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. El producto moldeado de acuerdo con la reivindicación 6, que es un recipiente para alimentos.