



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 294**

51 Int. Cl.:
C08L 53/02 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02769205 .2**
86 Fecha de presentación : **01.05.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1398349**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.03.2004**

54 Título: **Composición elastomérica termoplástica.**

30 Prioridad: **01.05.2001 JP 2001-133898**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **KURARAY Co., Ltd.**
1621, Sakazu, Kurashiki-shi
Okayama 710-8622, JP

72 Inventor/es: **Nakamura, Eiji;**
Masuda, Haruhisa y
Sasaki, Shigeru

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición elastomérica termoplástica.

5 La presente invención se refiere a una composición elastomérica termoplástica que comprende un copolímero de bloques de adición reticulado específico, una poliolefina, y, si lo hay, un reblandecedor de goma, un proceso de producción para la misma, un artículo moldeado que comprende la composición elastomérica termoplástica, y el copolímero de bloques de adición reticulado específico que constituye la composición elastomérica termoplástica. La composición elastomérica termoplástica de la presente invención tiene excelente recuperación a la deformación
10 y moldeabilidad satisfactoria, es flexible, y tiene propiedades de goma satisfactorias. Se puede usar de forma muy eficaz en partes de automóviles, aplicaciones de ingeniería y construcción civil, partes de electrodomésticos, artículos deportivos, artículos diversos, artículos de papelería, y diversos artículos moldeados diferentes y otras aplicaciones de amplia gama.

15 Los elastómeros termoplásticos son materiales blandos que tienen elasticidad de goma, no requieren un proceso de vulcanización y pueden moldearse y reciclarse como en resinas termoplásticas. Se han usado frecuentemente en los campos de, por ejemplo, partes de automóviles, partes de electrodomésticos, recubrimiento de cables, partes médicas, artículos diversos, y calzado. Entre estos elastómeros termoplásticos, se han hecho ciertas propuestas sobre las composiciones elastoméricas usando un producto hidrogenado de un copolímero de bloques (a partir de ahora puede mencionarse brevemente como “copolímero de bloques hidrogenado”) que tiene un bloque polimérico que comprende un compuesto de vinilo aromático y un bloque polimérico que comprende un compuesto de dieno conjugado. Por ejemplo, las Publicaciones de Solicitud de Patente sin Examinar Japonesa (JP-A) N° 59-131613, JP-A N° 08-225713, JP-A N° 2000-109640, y la Publicación Internacional PCT N° WO 95/00566 proponen técnicas en las que se reticula una composición elastomérica que comprende un copolímero de bloques hidrogenado con, por ejemplo, un aceite de hidrocarburo y un polímero de olefina usando un agente de reticulación tal como un peróxido orgánico y un coagente para mejorar de este modo la elasticidad de goma (módulo de compresión) a elevadas temperaturas de la composición elastomérica resultante.

20 La composición elastomérica que comprende el copolímero de bloques hidrogenado puede reciclarse, que es una característica de dichos elastómeros termoplásticos. Sin embargo, la composición elastomérica se reticula solamente en su segmento blando que comprende el bloque de compuesto de dieno conjugado del copolímero de bloques hidrogenado, por lo tanto tiene insuficiente elasticidad de goma a 100°C o superior y no consigue un bajo nivel de módulo de compresión a elevadas temperaturas. Dicho bajo módulo de compresión a elevadas temperaturas puede conseguirse por el uso de una goma vulcanizada. Esto es porque cuando la temperatura de un ensayo para determinar el módulo de compresión alcanza el punto de transición vítrea (Tg) del bloque aromático de vinilo o superior, el bloque polimérico que comprende el compuesto aromático de vinilo tiene una fuerza de contracción disminuida, y un segmento duro que incluye el bloque polimérico que comprende el compuesto de vinilo aromático llega a contribuir menos a la elasticidad de goma. El documento EP-A-0 709 413 describe un copolímero de bloques de dieno hidrogenado que tiene un poliestireno de peso molecular promedio en número reducido de 50.000-600.000 que es un producto de hidrogenación de un copolímero de bloques (A)-(B) en el que (A) significa un bloque polimérico de compuesto aromático de alqueno y (B) significa un bloque homopolimérico de dieno conjugado donde el contenido de vinilo de la parte de dieno conjugado es más del 60%, un copolímero de bloques (A)-(B)-(C) en el que (A) y (B) son como se han definido anteriormente y (C) significa un bloque ahusado copolimérico de dieno conjugado con compuesto aromático de alqueno donde la proporción del compuesto aromático de alqueno aumenta gradualmente, o un copolímero de bloques (A)-(B)-(A) en el que (A) y (B) son como se han definido anteriormente, y en el que al menos el 80% de los dobles enlaces del producto de hidrogenación de la parte de dieno conjugada está saturado por la hidrogenación. Dicho copolímero de bloques de dieno hidrogenado es útil como un modificador para resinas polares, resinas no polares o ambas.

30 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición elastomérica termoplástica que contenga un copolímero de bloques de adición y una poliolefina, tenga excelente recuperación a la deformación a elevadas temperaturas, sea flexible y tenga propiedades de goma satisfactorias, un proceso de producción para la misma, un artículo moldeado que comprenda la composición elastomérica termoplástica, y un copolímero de bloques de adición específico que constituya la composición elastomérica termoplástica.

35 Después de investigaciones intensivas para resolver los problemas anteriores, se ha descubierto que una composición elastomérica termoplástica tiene excelente recuperación a la deformación a elevadas temperaturas y propiedades de goma satisfactorias usando un copolímero de bloques que incluye al menos un bloque polimérico de compuesto de vinilo aromático y al menos un bloque polimérico de compuesto de dieno conjugado y que tiene una estructura reticulada específica, en que el copolímero de bloques se reticula al menos en el bloque copolimérico que comprende el compuesto de vinilo aromático y que constituye un segmento duro, e incorporando una cantidad específica de una poliolefina y, si se desea, un reblandecedor de goma al copolímero de bloques que tiene dicha estructura reticulada específica para producir la composición elastomérica termoplástica.

40 También se ha descubierto que la composición elastomérica termoplástica que tiene excelente recuperación a la deformación a elevadas temperaturas y propiedades de goma satisfactorias puede producirse sin problemas mezclando un copolímero de bloques con una poliolefina, un agente de reticulación, y, si lo hay, un reblandecedor de goma, y sometiendo la mezcla resultante a vulcanización dinámica en condiciones de fusión, comprendiendo dicho copolímero

de bloques un bloque polimérico de compuesto de vinilo aromático y un bloque polimérico de compuesto de dieno conjugado y teniendo al menos uno de una unidad estructural derivada de alquilestireno que tiene al menos un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono combinado con su anillo benceno y un grupo funcional en el bloque polimérico de compuesto de vinilo aromático.

5

Después de investigaciones adicionales sobre la composición elastomérica termoplástica obtenida por vulcanización dinámica, se ha descubierto que se forma un nuevo copolímero de bloques de adición que se reticula en un bloque polimérico que comprende un compuesto de vinilo aromático y que constituye un segmento duro del copolímero de bloques en la composición elastomérica termoplástica, y que la estructura reticulada específica en el
10 segmento duro del copolímero de bloques confiere excelente recuperación a la deformación a elevadas temperaturas a la composición elastomérica termoplástica que comprende el copolímero de bloques y a artículos moldeados que comprenden la composición elastomérica termoplástica. La presente invención se ha conseguido en base a estos descubrimientos.

15 Específicamente, la presente invención proporciona:

(1) una composición elastomérica termoplástica que comprende:

100 partes en peso de al menos un copolímero de bloques de adición (I) seleccionado entre copolímeros de bloques
20 y productos hidrogenados de los mismos, teniendo cada copolímero de bloques al menos un bloque polimérico (A) que comprende unidades de compuesto de vinilo aromático, y al menos un bloque polimérico (B) que comprende unidades de compuesto de dieno conjugado, y estando reticulados los copolímeros de bloques de adición al menos en el bloque polimérico (A);

25 de 10 a 300 partes en peso de una poliolefina (II); y

de 0 a 300 partes en peso de un reblandecedor de goma (III), donde el copolímero de bloques de adición (I) tiene una unidad estructural derivada de alquilestireno (a) en el bloque polimérico (A) en una cantidad del 10% en peso o más en base al peso total del bloque polimérico (A), teniendo dicha unidad estructural derivada de alquilestireno (a) al
30 menos un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono y que está combinado con su anillo benceno, y donde el copolímero de bloques de adición (I) está reticulado al menos en el bloque polimérico (A) a través de la unidad derivada de alquilestireno (a), y donde la composición elastomérica termoplástica tiene una estructura morfológica en la que al menos la poliolefina (II) constituye una fase continua. La presente invención también proporciona:

35 (2) la composición elastomérica termoplástica de acuerdo con (1), en la que la unidad estructural derivada de alquilestireno (a) es una unidad de p-alquilestireno que contiene de 1 a 8 átomos de carbono en su grupo alquilo en el bloque polimérico (A) del copolímero de bloques de adición (I);

40 (3) la composición elastomérica termoplástica de acuerdo con (2), en la que la unidad estructural derivada de alquilestireno (a) es un p-metilestireno.

En otro aspecto, la presente invención proporciona: (4) un proceso para producir la composición elastomérica termoplástica de (1), comprendiendo el proceso la etapa de vulcanización dinámica de una mezcla en condiciones de
45 fusión, comprendiendo la mezcla:

100 partes en peso de al menos un copolímero de bloques de adición (I_0) seleccionado entre copolímeros de bloques y productos hidrogenados de los mismos, teniendo cada copolímero de bloques al menos un bloque polimérico (A) que comprende unidades de compuesto de vinilo aromático; y al menos un bloque polimérico (B) que comprende unidades
50 de compuesto de dieno conjugado, teniendo el bloque polimérico (A) una unidad estructural derivada de alquilestireno (a), teniendo dicha unidad estructural derivada de alquilestireno (a) al menos un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono y que está combinado con su anillo benceno;

de 10 a 300 partes en peso de una poliolefina (II);

55 de 0 a 300 partes en peso de un reblandecedor de goma (III); y

de 0,01 a 20 partes en peso de un agente de reticulación (IV), en el que el copolímero de bloques de adición (I_0) comprende la unidad estructural derivada de alquilestireno (a) en la que el bloque polimérico (A) en una cantidad del 10% en peso o más en base al peso total del bloque polimérico (A), teniendo dicha unidad estructural derivada de
60 alquilestireno (a) al menos un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono y que está combinado con su anillo benceno. La presente invención también proporciona: (5) el proceso para producir la composición elastomérica termoplástica de acuerdo con (4), en el que el agente de reticulación (IV) es al menos un compuesto seleccionado entre compuestos bismaleimida y peróxidos orgánicos;

65 (6) el proceso para producir la composición elastomérica termoplástica de acuerdo con (4), en el que la unidad estructural derivada de alquilestireno (a) es una unidad de p-alquilestireno que contiene de 1 a 8 átomos de carbono en su grupo alquilo en el bloque polimérico (A) del copolímero de bloques de adición (I_0); y

(7) el proceso para producir la composición elastomérica termoplástica de acuerdo con (4), en el que la unidad estructural derivada de alquilestireno (a) es una unidad de p-metilestireno en el bloque polimérico (A) del copolímero de bloques de adición (I₀).

La presente invención proporciona, en un aspecto adicional:

(8) un artículo moldeado que comprende la composición elastomérica termoplástica de (1).

Además y ventajosamente, la presente invención proporciona:

(9) un copolímero de bloques o su producto hidrogenado, teniendo el copolímero de bloques (I) al menos un bloque polimérico (A) que comprende unidades de compuesto de vinilo aromático; y al menos un bloque polimérico (B) que comprende unidades de compuesto de dieno conjugado, donde el copolímero de bloques está reticulado al menos en el bloque polimérico (A), donde el copolímero de bloques de adición (I) tiene una unidad estructural derivada de alquilestireno (a) en el bloque polimérico (A) en una cantidad del 10% en peso o más en base al peso total del bloque polimérico (A), teniendo dicha unidad estructural derivada de alquilestireno (a) al menos un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono y que está combinado con su anillo benceno, y donde el copolímero de bloques de adición (I) está reticulado al menos en el bloque polimérico (A) a través de la unidad derivada de alquilestireno (a).

La Fig. 1 es un gráfico que muestra la viscoelasticidad dinámica medida de las composiciones elastoméricas termoplásticas obtenidas de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 5 y el Ejemplo de Referencia Comparativo 7.

La presente invención se ilustrará ahora con mayor detalle.

El copolímero de bloques de adición (I) que sirve como componente base de la composición elastomérica termoplástica de la presente invención es un copolímero de bloques que tiene al menos un bloque polimérico (A) que comprende unidades de compuesto de vinilo aromático y al menos un bloque polimérico (B) que comprende unidades de compuesto de dieno conjugado y está reticulado al menos en el bloque polimérico (A) que constituye un segmento duro.

El copolímero de bloques de adición (I) puede no reticularse en el bloque polimérico (B) sino solamente en el bloque polimérico (A) o puede reticularse tanto en el bloque polimérico (A) como en el bloque polimérico (B). Para mantener el reblandecedor de goma (III) satisfactoriamente y para suprimir la filtración del reblandecedor de goma (III), se prefiere que el copolímero de bloques de adición (I) no se reticule en el bloque polimérico (B) sino solamente en el bloque polimérico (A).

El copolímero de bloques de adición (I) que está reticulado al menos en el bloque polimérico (A) se obtiene introduciendo una unidad estructural derivada de alquilestireno (a) (a partir de ahora mencionado como "unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a)") en el bloque polimérico (A), y formando una estructura reticulada en el bloque polimérico (A) a través de la unidad estructural derivada de alquil(C₁-C₈)estireno (a), teniendo dicha unidad estructural derivada de alquilestireno (a) al menos un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono y que está combinado con su anillo benceno.

En el copolímero de bloques de adición (I), el bloque polimérico (A) que comprende unidades de compuesto de vinilo aromático constituye un segmento duro, y el bloque polimérico (B) constituye un segmento blando. El bloque polimérico (A) que constituye el segmento duro tiene la unidad derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) y se reticula a través de la unidad estructural derivada de alquil (C₁-C₈)estireno (a). La composición elastomérica termoplástica resultante de la presente invención que comprende este tipo de copolímero de bloques de adición (I) tiene excelente recuperación a la deformación a elevadas temperaturas y propiedades de goma satisfactorias.

Es aceptable que el copolímero de bloques de adición (I) tenga la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) no en el bloque polimérico (B) sino solamente en el bloque polimérico (A), y el copolímero de bloques de adición (I) se reticula solamente en el bloque polimérico (A). Como alternativa, también es aceptable que el copolímero de bloques de adición (I) tenga la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) en el bloque polimérico (A) y tenga un grupo funcional (b) en el bloque polimérico (B), y el copolímero de bloques de adición (I) se reticula tanto en el bloque polimérico (A) como en el bloque polimérico (B). Cuando el copolímero de bloques de adición (I) está reticulado tanto en el bloque polimérico (A) como en el bloque polimérico (B), el bloque polimérico (B) puede reticularse a través de otro resto diferente a la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) y el grupo funcional (b).

El bloque polimérico (A) que tiene la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) puede tener la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) en su(s) extremo(s) y en algún punto intermedio en su cadena molecular. Por tanto, el bloque polimérico (A) puede reticularse en su(s) extremo(s), reticularse en algún punto intermedio en su cadena molecular o reticularse tanto en su(s) extremo(s) como en algún punto intermedio en su cadena molecular.

Cuando el copolímero de bloques de adición (I) es un copolímero dibloque (A-B) que tiene un bloque polimérico (A), un copolímero tribloque (B-A-B) que tiene un bloque polimérico (A), o un producto hidrogenado del mismo, la

unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) está presente en el bloque polimérico (A) para formar una reticulación en el mismo.

5 Cuando el copolímero de bloques de adición (I) es un copolímero tribloque, tetrabloque, o multibloque superior que tiene dos o más bloques poliméricos (A) o un producto hidrogenado de los mismos, la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) puede estar presente en solamente uno de los dos o más bloques poliméricos (A) para formar una estructura reticulada en el mismo o puede estar presente en dos o más o todos los bloques poliméricos (A) para formar estructuras reticuladas en los múltiples bloques poliméricos (A).

10 Cuando el copolímero de bloques de adición (I) es un copolímero dibloque (A-B) que tiene un bloque polimérico (A), un copolímero tribloque (B-A-B) que tiene un bloque polimérico (A), o un producto hidrogenado del mismo, el copolímero de bloques de adición (I) es un copolímero dibloque representado por A₁-B o un copolímero tribloque representado por B-A₁-B que está reticulado al menos en el bloque polimérico A₁, o un producto hidrogenado del mismo, donde A₀ es un bloque polimérico (A) que no tiene ni unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) ni grupo funcional (b); A₁ es un bloque polimérico (A) que tiene la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a); y B es un bloque polimérico (B). En este caso, se prefiere que el bloque polimérico (B) también esté reticulado en el copolímero de bloques de adición (I) para una mejor elasticidad de goma.

20 Cuando el copolímero de bloques de adición (I) es un copolímero tribloque, tetrabloque, o multibloque superior que tiene dos o más bloques poliméricos (A) o un producto hidrogenado de los mismos, puede ser cualquier copolímero de múltiples bloques y/o productos hidrogenados de los mismos representados por, por ejemplo, A₁-B-A₀, A₁-B-A₁, A₁-B-A₀-B, A₁-B-A₁-B, A₁-A₀-B-A₀-A₁, A₀-A₁-B-A₁-A₀, A₁-B-A₀-B-A₁, (A₁-B)_j donde j es un número entero de 3 o más, (A₁-B)_k-A₁, donde k es un número entero de 2 o más, (B-A₁)_m-B donde m es un número entero de 2 o más, y (A₁-B)_nX donde n es un número entero de 2 o más, y X es un residuo de un agente de acoplamiento, cada uno de los cuales está reticulado al menos en el bloque A₁.

30 Entre ellos, el copolímero de bloques de adición (I) es preferiblemente un producto hidrogenado de un copolímero tribloque representado por A₁-B-A₁ y/o un producto hidrogenado de un copolímero pentabloque representado por A₁-A₀-B-A₀-A₁ que está reticulado al menos en el bloque A₁. La composición elastomérica termoplástica resultante de la presente invención que comprende este tipo de copolímero de bloques de adición (I) tiene adicionalmente excelente recuperación a la deformación a elevadas temperaturas.

35 Más preferiblemente, el copolímero de bloques de adición (I) es un producto hidrogenado reticulado del copolímero tribloque representado por A₁-B-A₁ que está reticulado al menos en el bloque A₁. En este caso, las propiedades físicas pueden mejorarse adicionalmente de forma eficaz introduciendo reticulaciones, y la composición elastomérica termoplástica resultante puede tener adicionalmente excelente recuperación a la deformación a elevadas temperaturas y propiedades de goma.

40 El alquilestireno que constituye la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) en el bloque polimérico (A) incluye, por ejemplo, o-alquilestireno, m-alquilestireno, p-alquilestireno, 2,4-dialquilestireno, 3,5-dialquilestireno, y 2,4,6-trialquilestireno, conteniendo cada uno de 1 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo, así como alquilestirenos halogenados que corresponden a los alquilestirenos mencionados anteriormente excepto con átomos de halógeno reemplazando uno o más átomos de hidrógeno en el grupo alquilo. Los ejemplos de dichos derivados de alquilestireno que constituyen la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno incluyen o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 3,5-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, o-etilestireno, m-etilestireno, p-etilestireno, 2,4-dietilestireno, 3,5-dietilestireno, 2,4,6-trietilestireno, o-propilestireno, m-propilestireno, p-propilestireno, 2,4-dipropilestireno, 3,5-dipropilestireno, 2,4,6-tripropilestireno, 2-metil-4-etilestireno, 3-metil-5-etilestireno, o-clorometilestireno, m-clorometilestireno, p-clorometilestireno, 2,4-bis(clorometil)estireno, 3,5-bis(clorometil)estireno, 2,4,6-tri(clorometil)estireno, o-diclorometilestireno, m-diclorometilestireno, y p-diclorometilestireno.

50 El bloque polimérico (A) puede tener una o más unidades seleccionadas entre los alquilestirenos y alquilestirenos halogenados como unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a).

55 Entre ellos, la unidad de p-metilestireno tiene excelente reactividad con el agente de reticulación (IV) tal como compuestos bismaleimida y peróxidos orgánicos, puede introducir de forma fiable una estructura reticulada en el bloque polimérico (A) y por tanto se prefiere como la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a).

60 Si el grupo alquilo combinado con el anillo benceno de una unidad estructural derivada de alquilestireno tiene 9 o más átomos de carbono, la unidad estructural resultante puede tener reactividad disminuida con el agente de reticulación (IV) y llega a contribuir menos a la formación de una estructura reticulada.

65 Cuando el copolímero de bloques de adición (I) tiene la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) en el bloque polimérico (A) y se reticula a través del mismo, el contenido de la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) en el bloque polimérico (A) puede variar dependiendo de, por ejemplo, la cantidad de bloques combinados en el copolímero de bloques de adición (I), el peso molecular del copolímero de bloques de adición, y si el bloque polimérico (A) tiene solamente la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) o tiene tanto la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) como el grupo funcional (b). De acuerdo con la presente invención, el copolímero de bloques de adición (I) es un copolímero de bloques de adición, o su producto hidrogenado,

que no tiene un grupo funcional (b) sino la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) sola en el bloque polimérico (A) y está reticulado en la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) (a partir de ahora puede mencionarse como “copolímero de bloques de adición (Ia)”), y el contenido de la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) en el bloque polimérico (A) es del 10% en peso o más en base al peso del bloque polimérico (A) que constituye el copolímero de bloques de adición (Ia). Cuando el copolímero de bloques de adición (Ia) tiene dos o más bloques poliméricos (A), la expresión “peso del bloque polimérico (A)” significa el peso total de los dos o más bloques poliméricos (A). Todas las unidades que constituyen el bloque polimérico (A) pueden comprender las unidades estructurales derivadas de (alquil C₁-C₈)estireno (a). En dicho copolímero de bloques de adición (Ia) que tiene la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) sola en el bloque polimérico (A), si el contenido de la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) es menor del 1% en peso en base al peso del bloque polimérico (A), difícilmente pueden formarse reticulaciones en el bloque polimérico (A), y la composición elastomérica termoplástica resultante que comprende el copolímero de bloques de adición a menudo puede tener insuficiente recuperación a la deformación a elevadas temperaturas.

La cantidad de reticulaciones en el bloque polimérico (A) del copolímero de bloques de adición (I) es preferiblemente 2 o más por molécula del copolímero de bloques de adición (I). La cantidad de reticulaciones en el bloque polimérico (A) puede controlarse ajustando la cantidad de grupos funcionales introducidos en el bloque polimérico (A) y la cantidad del agente de reticulación (IV) usado.

El copolímero de bloques de adición (I) puede comprender adicionalmente otras unidades de compuesto de vinilo aromático diferentes de la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) como unidades de compuesto de vinilo aromático que constituyen el bloque polimérico (A). Dichas otras unidades de compuesto de vinilo aromático incluyen, por ejemplo, unidades derivadas de estireno, α -metilestireno, β -metilestireno, t-butilestireno, monofluoroestireno, difluoroestireno, monocloroestireno, dicloroestireno, metoxiestireno, vinilnaftaleno, vinilantraceno, indeno, y acetonaftileno. El copolímero de bloques de adición (I) puede tener una o más de estas unidades. Entre ellas, se prefieren las unidades de estireno como las otras unidades de compuesto de vinilo aromático.

Cuando el bloque polimérico (A) tiene las otras unidades de compuesto de vinilo aromático además de la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a), la unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) y las otras unidades de compuesto de vinilo aromático pueden combinarse en cualquier forma tal como forma aleatoria, forma de bloque, y forma de bloque ahusado.

Cuando es necesario, el bloque polimérico (A) puede comprender adicionalmente pequeñas cantidades de unidades estructurales derivadas de otros monómeros copolimerizables además de la(s) unidad(es) estructural(es) derivada(s) del(los) compuesto(s) de vinilo aromático. En este caso, la proporción de las unidades estructurales derivadas de los otros monómeros copolimerizables es preferiblemente del 30% en peso o menos, y más preferiblemente del 10% en peso o menos en base al peso total del bloque polimérico (A). Los otros monómeros copolimerizables para su uso en este documento incluyen, por ejemplo, ésteres metacrílicos, ésteres acrílicos, 1-butenos, pentenos, hexenos, butadienos, isopreno, metil vinil éter, y otros monómeros que pueden experimentar polimerización iónica. Estos otros monómeros copolimerizables pueden constituir cualquier forma tal como forma aleatoria, forma de bloque, y forma de bloque ahusado.

Los ejemplos de compuestos de dieno conjugado que constituyen el bloque polimérico (B) en el copolímero de bloques de adición (I) incluyen isopreno, butadienos, hexadienos, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, y 1, 3-pentadieno. El bloque polimérico (B) puede comprender solamente uno de estos compuestos de dieno conjugado o puede comprender dos o más de estos compuestos de dieno conjugado. Cuando el bloque polimérico (B) tiene unidades estructurales derivadas de dos o más compuestos de dieno conjugado, estas unidades estructurales pueden combinarse en cualquier forma tal como aleatoria, ahusada, de bloque, y cualquier combinación de estas formas.

Para una resistencia satisfactoria al desgaste, resistencia al calor, y otras propiedades, el bloque polimérico (B) es preferiblemente un bloque de poliisopreno que comprende unidades monoméricas que contienen principalmente unidades de isopreno, o un bloque de poliisopreno hidrogenado correspondiente en el que parte o todos los enlaces insaturados del bloque de poliisopreno están hidrogenados; un bloque de polibutadieno que comprende unidades monoméricas que contienen principalmente unidades de butadieno, o un bloque de polibutadieno hidrogenado correspondiente en el que parte o todos los enlaces insaturados del bloque de polibutadieno están hidrogenados; o un bloque copolimérico de isopreno/butadieno que comprende unidades monoméricas que contienen principalmente unidades de isopreno y unidades de butadieno, o un bloque copolimérico de isopreno/butadieno hidrogenado correspondiente en el que parte o todos los enlaces insaturados del mismo están hidrogenados. El bloque polimérico (B) es más preferiblemente un bloque hidrogenado del bloque de poliisopreno, el bloque de polibutadieno, o el bloque copolimérico de isopreno/butadieno.

En el bloque de poliisopreno que puede ser un bloque de constitución del bloque polimérico (B), las unidades derivadas de isopreno incluyen, antes de la hidrogenación, al menos un grupo seleccionado entre el grupo compuesto por un grupo 2-metil-2-butenos-1,4-diilo [-CH₂-C(CH₃)=CH-CH₂-; unidad de isopreno 1,4-unida], un grupo isopropeniletileno [-CH(C(CH₃)=CH₂)-CH₂-; unidad de isopreno 3,4-unida], y un grupo 1-metil-1-viniletileno [-C(CH₃)(CH=CH₂)-CH₂-; unidad de isopreno 1,2-unida]. Las proporciones de unidades individuales no están específicamente limitadas.

En el bloque de polibutadieno que puede ser un bloque de constitución del bloque polimérico (B), se prefiere que, antes de la hidrogenación, las unidades butadieno incluyan del 70 al 20% en moles, y particularmente del 65 al 40% en moles de grupos 2-buten-1,4-diilo ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$; unidad de butadieno 1,4-unida); y del 30 al 80% en moles, y particularmente del 35 al 60% en moles de grupos viniletileno [$-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})-\text{CH}_2-$; unidad de butadieno 1,2-unida].

5 Cuando la cantidad de los enlaces 1,4 en el bloque de polibutadieno está en el intervalo especificado anteriormente del 70 al 20% en moles, las propiedades de goma llegan a ser adicionalmente satisfactorias.

En el bloque copolimérico de isopreno/butadieno que puede ser un bloque de constitución del bloque polimérico (B), las unidades derivadas de isopreno incluyen, antes de la hidrogenación, al menos un grupo seleccionado entre el grupo compuesto por un grupo 2-metil-2-buten-1,4-diilo, un grupo isopropeniletileno, y un grupo 1-metil-1-viniletileno, y las unidades derivadas de butadieno incluyen un grupo 2-buten-1,4-diilo y/o un grupo viniletileno. Las proporciones de unidades individuales no están específicamente limitadas. La disposición o configuración de las unidades de isopreno y las unidades de butadieno en el bloque copolimérico de isopreno/butadieno puede ser cualquier forma tal como forma aleatoria, forma de bloque, y forma de bloque ahusado. Para mejorar adicionalmente de forma eficaz las propiedades de goma, la proporción molar de las unidades de isopreno a las unidades de butadieno está preferiblemente en un intervalo de 1:9 a 9:1, y más preferiblemente en un intervalo de 3:7 a 7:3.

Para resistencia satisfactoria al calor y resistencia al desgaste adicionales de la composición elastomérica termoplástica que comprende el copolímero de bloques de adición (I), parte o todos los dobles enlaces insaturados en el bloque polimérico (B) del copolímero de bloques de adición (I) están preferiblemente hidrogenados. La proporción de hidrogenación en este bloque polimérico de dieno conjugado es preferiblemente del 60% en moles o más, más preferiblemente del 80% en moles o más, y adicionalmente preferiblemente del 100% en moles. Cuando la proporción de hidrogenación es aproximadamente del 100% en moles, la reactividad entre el bloque polimérico (B) y el agente de reticulación (IV) disminuye, y la que existe entre la unidad estructural de (alquil C_1-C_8)estireno (a) con el agente de reticulación (IV) aumenta en vulcanización dinámica para la preparación de la composición elastomérica termoplástica de la presente invención. Por tanto, las reticulaciones pueden introducirse de forma más selectiva en el bloque polimérico (A) que constituye el segmento duro.

Cuando es necesario, el bloque polimérico (B) puede comprender adicionalmente pequeñas cantidades de unidades estructurales derivadas de otros monómeros copolimerizables además de las unidades estructurales derivadas de dienos conjugados. En este caso, la proporción de los otros monómeros copolimerizables es preferiblemente del 30% en peso o menos y más preferiblemente del 10% en peso o menos en base al peso total del bloque polimérico (B) que constituye el copolímero de bloques de adición (I). Los otros monómeros copolimerizables para su uso en este documento incluyen, por ejemplo, estireno, p-metilestireno, α -metilestireno, y otros monómeros que pueden experimentar polimerización iónica.

El grado de reticulación en el copolímero de bloques de adición (I) puede controlarse de acuerdo con la composición polimérica, uso, y otros factores de la composición elastomérica termoplástica de la presente invención que comprende el copolímero de bloques de adición (I). Para una excelente recuperación a la deformación (elasticidad de goma) adicional a elevadas temperaturas, el grado de reticulación es generalmente tal que preferiblemente, cuando un copolímero de bloques de adición después de reticulación se somete a extracción Soxhlet con ciclohexano durante 10 horas, el porcentaje ponderal del gel (fracción de gel) que no se disuelve en ciclohexano y continua dentro del peso del copolímero de bloques de adición (I) reticulado antes de la extracción es del 80% o más.

El copolímero de bloques de adición (I) para su uso en la composición elastomérica termoplástica de la presente invención tiene reticulaciones formadas en el bloque polimérico (A) que constituye el segmento duro. En esta característica, puede distinguirse de productos reticulados convencionales de copolímeros de bloques que comprenden un bloque polimérico de compuesto de vinilo aromático y un bloque polimérico de compuesto de dieno conjugado y se reticulan en el bloque polimérico de compuesto de dieno conjugado. Usando el copolímero de bloques de adición (I) que está reticulado al menos en el bloque polimérico (A) que constituye el segmento duro, la presente invención puede proporcionar composiciones elastoméricas termoplásticas y artículos moldeados de las mismas que tienen cada uno excelente recuperación a la deformación a elevadas temperaturas y propiedades de goma satisfactorias, como se ha mencionado anteriormente.

El peso molecular del copolímero de bloques de adición (I) no está específicamente limitado. Desde los puntos de vista de las propiedades mecánicas y la moldeabilidad de la composición elastomérica termoplástica resultante, se prefiere que, antes de la hidrogenación y vulcanización dinámica [es decir, en el copolímero de bloques de adición (I_0) antes de la hidrogenación], el peso molecular promedio en número del bloque polimérico (A) sea de 2500 a 75000, y más preferiblemente de 5000 a 50000, el peso molecular promedio en número del bloque polimérico (B) sea de 10000 a 300000, y más preferiblemente de 30000 a 250000, y el peso molecular promedio en número total del copolímero de bloques de adición (I) completo [el copolímero de bloques de adición (I_0) antes de la hidrogenación] sea de 12500 a 2000000 y más preferiblemente de 50000 a 1000000. La expresión "peso molecular promedio en número (M_n)" como se usa en este documento significa un peso molecular promedio en número determinado por cromatografía de exclusión molecular (GPC) en base a una curva de calibrado de poliestireno patrón.

La poliolefina (II) para su uso en la composición elastomérica termoplástica de la presente invención incluye, por ejemplo, polímeros de etileno, polímeros de propileno, polibuteno-1, y poli(4-metilpenteno-1). Cada una de estas poliolefinas puede usarse sola o en combinación. Entre ellas, los polímeros de etileno y/o polímeros de propileno

se prefieren como la poliolefina (II), de los que los polímeros de propileno son especialmente preferidos, para una moldeabilidad satisfactoria.

Dichos polímeros de etileno preferiblemente usados como la poliolefina (II) incluyen, por ejemplo, polietilenos de elevada densidad, polietilenos de densidad media, polietilenos de baja densidad, y otros homopolímeros de etileno; copolímeros de etileno-buteno-1, copolímeros de etileno-hexeno, copolímeros de etileno-hepteno, copolímeros de etileno-octeno, copolímeros de etileno-4-metilpenteno-1, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-acrilato, copolímeros de etileno-ácido metacrílico, copolímeros de etileno-metacrilato, y otros copolímeros de etileno. Entre ellos, los polietilenos de elevada densidad, polietilenos de densidad media, y/o polietilenos de baja densidad son más preferidos para una moldeabilidad satisfactoria adicional.

Dichos polímeros de propileno preferiblemente usados como la poliolefina (II) incluyen, por ejemplo, homopolímeros de propileno; copolímeros aleatorios de etileno-propileno, copolímeros de bloques de etileno-propileno, copolímeros de propileno-buteno-1, copolímeros de propileno-etileno-buteno-1, y copolímeros de propileno-4-metilpenteno-1. Entre ellos, los homopolímeros de propileno, copolímeros aleatorios de etileno-propileno y/o copolímeros de bloques de etileno-propileno son más preferidos para una moldeabilidad satisfactoria adicional.

La composición elastomérica termoplástica de la presente invención debe comprender de 10 a 300 partes en peso de la poliolefina (II) relativas a 100 partes en peso del copolímero de bloques de adición (I). Comprendiendo de 10 a 300 partes en peso de la poliolefina (II), la composición elastomérica termoplástica tiene una estructura morfológica en la que la poliolefina (II) forma una fase continua, y se dispersan partículas finas del copolímero de bloques de adición (I) reticulado al menos en el bloque polimérico (A). Por tanto, se confieren recuperación a la deformación a elevadas temperaturas, propiedades de goma flexible, y moldeabilidad satisfactoria a la composición elastomérica termoplástica.

Cuando el contenido de la poliolefina (II) es menor de 10 partes en peso, la composición elastomérica termoplástica resultante tendrá insuficiente termoplasticidad y moldeabilidad deteriorada. Si excede 300 partes en peso, la composición elastomérica termoplástica tendrá insuficiente flexibilidad. Para una moldeabilidad satisfactoria, flexibilidad, y otras propiedades adicionales, la composición elastomérica termoplástica de la presente invención preferiblemente comprende de 12 a 200 partes en peso, y más preferiblemente de 14 a 100 partes en peso de la poliolefina (II) relativas a 100 partes en peso del copolímero de bloques de adición (I).

El reblandecedor de goma (III) para su uso en la composición elastomérica termoplástica de la presente invención de acuerdo con las necesidades no está específicamente limitado en su tipo o especie y puede ser cualquiera de reblandecedores de aceite mineral y/o reblandecedores de resina sintética. Dichos reblandecedores de aceite mineral generalmente son mezclas de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos de nafteno e hidrocarburos de parafina. Aquellos en los que los átomos de carbono que constituyen los hidrocarburos de parafina ocupan el 50% en número o más de los átomos totales de carbono, se llaman "aceites de parafina". Aquellos en los que los átomos de carbono que constituyen los hidrocarburos de nafteno ocupan del 30 al 45% en número de los átomos totales de carbono, se llaman "aceites de nafteno", y aquellos en los que los átomos de carbono que constituyen los hidrocarburos aromáticos ocupan el 35% en número o más de los átomos totales de carbono, se llaman "aceites aromáticos". Entre ellos, los aceites de parafina se usan preferiblemente como el reblandecedor de goma en la presente invención.

Dichos aceites de parafina tienen un viscosidad dinámica a 40°C de preferiblemente 20 a 800 est (centistokes) y más preferiblemente de 50 a 600 est, un punto de vertido de preferiblemente 0°C a -40°C, y más preferiblemente de 0°C a -30°C, y un punto de vaporización de preferiblemente 200°C a 400°C, y más preferiblemente de 250°C a 350°C como se determina por el método de Copa Abierta de Cleveland (k.o.). Los reblandecedores de resina sintética pueden ser cualquiera de, por ejemplo, polibutenos y polibutadienos de bajo peso molecular.

La composición elastomérica termoplástica de la presente invención comprende de 0 a 300 partes en peso, y preferiblemente de 50 a 250 partes en peso del reblandecedor de goma (III) relativas a 100 partes en peso del copolímero de bloques de adición (I). Si el contenido del reblandecedor de goma (III) excede el intervalo especificado anteriormente de 300 partes en peso, el reblandecedor de goma (III) se filtrará, y la composición elastomérica termoplástica resultante y los artículos moldeados de la misma tendrán propiedades mecánicas disminuidas.

La composición elastomérica termoplástica de la presente invención puede comprender adicionalmente otros polímeros en intervalos que no deterioran las ventajas de la presente invención. Dichos otros polímeros para su uso en este documento incluyen, por ejemplo, resinas de poli(fenilen éter); poliamida 6, poliamida 6.6, poliamida 6.10, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 6.12, poli(hexametilendiamina tereftalamida), poli(hexametilendiamina isoftalamida), poliamidas que contienen grupos xileno, y otras resinas de poliamida; poli(etilen tereftalato), poli(butilen tereftalato), y otras resinas de poliéster; poli(metil acrilato), poli(metil metacrilato), y otras resinas acrílicas; homopolímeros de polioximetileno, copolímeros de polioximetileno, y otras resinas de polioximetileno; homopolímeros de estireno, resinas de acrilonitrilo-estireno, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno, y otras resinas sintéticas; resinas de policarbonato; gomas copoliméricas de etileno-propileno (EPM), gomas terpoliméricas de etileno-propileno-dieno no conjugado (EPDM), y otros elastómeros etilénicos; goma copolimérica de estireno-butadieno, gomas copoliméricas de estireno-isopreno, y otros elastómeros estirénicos, productos hidrogenados y productos modificados de las mismas; gomas naturales; gomas de isopreno sintéticas, gomas de poliisopreno líquido, productos hidrogenados y productos modificados de las mismas; gomas de cloropreno; gomas acrílicas; gomas de isobutileno-isopreno (gomas de butilo);

gomas de acrilonitrilo-butadieno; gomas de epíclorhidrina; gomas de silicona; gomas de fluorocarburo; polietilenos clorosulfonados; gomas de uretano; elastómeros de poliuretano; elastómeros de poliamida; elastómeros de poliéster; y resinas de cloruro de vinilo plastificadas.

- 5 El contenido de los otros polímeros está preferiblemente en intervalos que no afectan de forma adversa a la flexibilidad y propiedades mecánicas de la composición elastomérica termoplástica resultante y es preferiblemente 200 partes en peso o menos relativas a 100 partes en peso del copolímero de bloques de adición (I).

10 Cuando es necesario, la composición elastomérica termoplástica de la presente invención puede comprender adicionalmente cargas inorgánicas. Dichas cargas inorgánicas para su uso en la composición elastomérica termoplástica de la presente invención incluyen, por ejemplo, carbonato cálcico, talco, arcilla, silicio sintético, óxido de titanio, negro de carbono, sulfato de bario, mica, fibras de vidrio, hebras, fibras de carbono, carbonato de magnesio, vidrio en polvo, metal en polvos, caolín, grafito, disulfuro de molibdeno, y óxido de zinc. Cada una de estas cargas inorgánicas puede usarse sola o en combinación. El contenido de las cargas orgánicas está preferiblemente en intervalos que no
15 deterioran el funcionamiento del elastómero termoplástico resultante y es generalmente preferiblemente 50 partes en peso o menos relativas a 100 partes en peso del copolímero de bloques de adición (I).

La composición elastomérica termoplástica de la presente invención puede comprender adicionalmente, de acuerdo con las necesidades, uno o más lubricantes, estabilizadores de luz, pigmentos, estabilizadores de calor, agentes anti-vaho, retardadores de llama, agentes antiestáticos, aceites de silicona, agentes antibloqueo, absorbentes UV, y antioxidantes. Ejemplos de dichos antioxidantes son antioxidantes de fenol impedido, antioxidantes de amina impedida, antioxidantes que contienen fósforo, y antioxidantes que contienen azufre.

La composición elastomérica termoplástica de la presente invención preferiblemente tiene una estructura morfológica específica (estructura de dispersión) en la que se dispersa finamente una fase que comprende el copolímero de bloques de adición (I) que está reticulado al menos en el bloque polimérico (A) o una fase flexible o blanda que comprende el copolímero de bloques de adición (I) y el reblandecedor de goma (III) en una fase continua (fase de matriz) que comprende la poliolefina termoplástica (II). El diámetro de las partículas dispersadas en la fase finamente dispersada es preferiblemente de 0,1 μm a 30 μm y más preferiblemente de 0,1 μm a 10 μm . Sin embargo, la estructura morfológica no está limitada a la mencionada anteriormente, y también es aceptable que una fase que comprende el
30 copolímero de bloques de adición (I) y el reblandecedor de goma (III) y una fase que comprende la poliolefina (II) constituyan una fase co-continua en la composición elastomérica termoplástica de la presente invención.

La composición elastomérica termoplástica de la presente invención puede producirse por un proceso que comprende las etapas de preparar previamente un copolímero de bloques de adición (I) que está reticulado al menos en un bloque polimérico (A); añadir de 10 a 300 partes en peso de una poliolefina (II), de 0 a 300 partes en peso de un reblandecedor de goma (III), y cuando sea necesario, otros polímeros y/o aditivos a 100 partes en peso del copolímero de bloques de adición (I) reticulado, y calentar y amasar la mezcla resultante.

40 Sin embargo, la composición elastomérica termoplástica de la presente invención se produce preferiblemente por el siguiente proceso. El proceso incluye la etapa de vulcanización dinámica (reticulación dinámica) de una mezcla en condiciones de fusión, obteniéndose dicha mezcla por la adición de 10 a 300 partes en peso de una poliolefina (II), de 0 a 300 partes en peso de un reblandecedor de goma (III), y de 0,01 a 20 partes en peso de un agente de reticulación (IV) con, cuando sea necesario, los otros polímeros mencionados anteriormente y/o aditivos a 100 partes en peso de al menos un copolímero de bloques de adición (I_0) (copolímero de bloques de adición antes de la reticulación) seleccionado entre copolímeros de bloques y productos hidrogenados de los mismos, teniendo cada copolímero de bloques al menos un bloque polimérico (A) que comprende unidades de compuesto de vinilo aromático, y al menos un bloque polimérico (B) que comprende unidades de compuesto de dieno conjugado, y tiene una unidad estructural derivada de (alquil C_1 - C_8)estireno (a) y en el bloque polimérico (A). Empleando este proceso, la composición elastomérica termoplástica de la presente invención puede producirse sin problemas, en la que los componentes individuales se mezclan homogéneamente y el copolímero de bloques de adición (I) se reticula en la unidad estructural derivada de (alquil C_1 - C_8)estireno (a) en el bloque polimérico (A).

La expresión "vulcanización dinámica en condiciones de fusión" como se usa en este documento significa someter la mezcla en condiciones de fusión a amasado para reticular de este modo la mezcla con la aplicación de una fuerza de cizalla.

El copolímero de bloques de adición (I_0) para su uso en la producción de la composición elastomérica termoplástica de la presente invención tiene la misma configuración (por ejemplo, los tipos de monómeros de constitución, la composición, y el peso molecular del copolímero de bloques) que el copolímero de bloques de adición (I) reticulado que constituye la composición elastomérica termoplástica de la presente invención, excepto en que es un copolímero de bloques de adición en el que la unidad estructural derivada de (alquil C_1 - C_8)estireno (a) en el bloque polimérico (A) no se ha reticulado.

65 El copolímero de bloques de adición (I_0) antes de la reticulación para su uso en la producción de la composición elastomérica termoplástica de la presente invención puede producirse por cualquier proceso, siempre que pueda producir un copolímero de bloques de adición (I_0) que tenga una unidad estructural derivada de (alquil C_1 - C_8)estireno (a) en el bloque polimérico (A). Por ejemplo, el copolímero de bloques de adición (I_0) puede producirse por polimerización

aniónica, polimerización catiónica, y otros procedimientos de polimerización iónica, polimerización de radicales, y cualquier otro procedimiento de polimerización conocido.

Un copolímero de bloques de adición (I_0) que tiene una unidad estructural derivada de (alquil C_1-C_8)estireno (a) en el bloque polimérico (A) puede producirse usando un alquilestireno que tenga al menos un grupo alquilo combinado con su anillo benceno como al menos parte de los compuestos de vinilo aromático en un proceso de polimerización para la producción del bloque polimérico (A) de acuerdo con dicho procedimiento de polimerización conocido.

El agente de reticulación (IV) puede ser un agente de reticulación que funciona sobre la unidad estructural derivada de (alquil C_1-C_8)estireno (a) en el bloque polimérico (A) para formar de este modo reticulaciones [a partir de ahora mencionado como “agente de reticulación (IVa)”].

El agente de reticulación (IVa) no está específicamente limitado y puede ser cualquier agente de reticulación, siempre que pueda funcionar sobre la unidad estructural derivada de (alquil C_1-C_8)estireno (a) en el bloque polimérico (A) del copolímero de bloques de adición (I_0) durante la vulcanización dinámica en condiciones de fusión para formar de este modo reticulaciones *in situ* en el bloque polimérico (A). El agente de reticulación (IVa) puede seleccionarse apropiadamente en vista de la reactividad dependiendo de las condiciones de tratamiento tales como temperatura de tratamiento y tiempo de tratamiento en la vulcanización dinámica. Puede usarse preferiblemente uno o más compuestos bismaleimida y peróxidos orgánicos como el agente de reticulación (IVa).

Usando un copolímero de bloques de adición (I_0) en el que todos los dobles enlaces insaturados del bloque polimérico (B) están hidrogenados y usando un compuesto bismaleimida como el agente de reticulación (IVa), el copolímero de bloques de adición (I) resultante no se reticula en el bloque polimérico (B) sino que se reticula selectivamente en la unidad estructural derivada de (alquil C_1-C_8)estireno (a) sola del bloque polimérico (A). Usando un copolímero de bloques de adición (I_0) que comprende un bloque polimérico (B) que tiene al menos un doble enlace insaturado y usando un compuesto de bismaleimida como el agente de reticulación (IVa), el copolímero de bloques de adición (I) resultante se reticula tanto en el bloque polimérico (A) que tiene la unidad estructural derivada de (alquil C_1-C_8)estireno (a) como en el bloque polimérico (B).

Usando un peróxido orgánico como el agente de reticulación (IVa), el copolímero de bloques de adición (I) resultante se reticula tanto en el bloque polimérico (A) que tiene la unidad estructural derivada de (alquil C_1-C_8)estireno (a) como en el bloque polimérico (B), independientemente de si está presente o no un enlace insaturado en el bloque polimérico (B) del copolímero de bloques de adición (I_0).

El compuesto bismaleimida puede ser cualquier compuesto bismaleimida que pueda inducir reticulación tanto en el grupo alquilo combinado con el anillo benceno como en el doble enlace insaturado. Dichos compuestos bismaleimida incluyen, por ejemplo, N,N'-m-fenilenbismaleimida, N,N'-p-fenilenbismaleimida, N,N'-p-fenilen(1-metil)bismaleimida, N,N'-2,7-naftenbismaleimida, N,N'-m-naftenbismaleimida, N,N'-m-fenilen-4-metil bismaleimida, N,N'-m-fenilen(4-etil)bismaleimida, y tolilenbismaleimida. Cada uno de estos compuestos puede usarse solo o en combinación. Entre ellos, puede usarse preferiblemente N,N'-m-fenileno desde el punto de vista de su reactividad.

El peróxido orgánico puede ser cualquier peróxido orgánico. Dichos peróxidos orgánicos incluyen, por ejemplo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexina-3,1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, n-butyl-4,4-bis(t-butilperoxi)valerato, peróxido de benzofilo, peróxido de p-clorobenzofilo, peróxido de 2,4-diclorobenzofilo, peroxibenzoato de t-butilo, peroxiisopropilcarbonato de t-butilo, peróxido de diacetilo, peróxido de lauroilo, y peróxido de t-butilcumilo. Cada uno de estos peróxidos orgánicos puede usarse solo o en combinación. Entre ellos, se usan preferiblemente 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano y peróxido de dicumilo por su reactividad.

Puede usarse un acelerador de reticulación y/o un coagente (auxiliar de reticulación) además del agente de reticulación (IVa) de acuerdo con las necesidades. Dichos aceleradores de reticulación incluyen, por ejemplo, disulfuro de benzotiacilo, disulfuro de tetrametiltiuram, y otros compuestos disulfuro. Dichos coagentes incluyen, por ejemplo, isocianurato de trialilo, divinil-benceno, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, y otros monómeros polifuncionales.

La cantidad del agente de reticulación (IV) [la cantidad total cuando el agente de reticulación (IVa) es preferiblemente de 0,01 a 20 partes en peso, y más preferiblemente de 0,01 a 10 partes en peso relativas a 100 partes en peso del copolímero de bloques de adición (I_0) como se ha mencionado anteriormente. Si la cantidad del agente de reticulación (IV) es menor de 0,01 partes en peso, puede que no se formen suficientes reticulaciones en el bloque polimérico (A). Si excede 20 partes en peso, el reblandecedor de goma (III) puede filtrarse, y la composición elastomérica termoplástica resultante y los artículos moldeados de la misma pueden tener propiedades mecánicas disminuidas.

El proceso de vulcanización dinámica en condiciones de fusión para la producción de la composición elastomérica termoplástica de la presente invención convierte el copolímero de bloques de adición (I_0) en un copolímero de bloques de adición (I) que se reticula al menos en su segmento duro [bloque polimérico (A)], fundiendo y amasando el copolímero de bloques de adición (I_0) y la poliolefina (II) o estos dos componentes con el reblandecedor de goma (III) para dispersarlos de este modo fina y homogéneamente, y formando reticulaciones al menos en el bloque polimérico (A) en el copolímero de bloques de adición (I_0) por la acción del agente de reticulación (IV). Si una mezcla que comprende

el copolímero de bloques de adición (I_0), la poliolefina (II), y si se desea el reblandecedor de goma (III) se somete a reticulación en condiciones estáticas como en procesos de vulcanización convencional para gomas, la poliolefina (II) formará difícilmente una fase continua, y la composición resultante no mostrará termoplaticidad en muchos casos.

Para vulcanización dinámica en condiciones de fusión para la producción de la composición elastomérica termoplástica de la presente invención, puede usarse cualquier máquina siempre que sea una máquina de amasado en estado fundido capaz de mezclar componentes individuales homogéneamente. Dichas máquinas de amasado en estado fundido incluyen, por ejemplo, extrusoras de tornillo único, extrusoras de doble tornillo, amasadoras, y mezcladoras Banbury. Se usan preferiblemente extrusoras de doble tornillo que pueden mostrar una gran fuerza de cizalla durante el amasado y que pueden hacerse funcionar de manera continua.

Aunque no está limitado específicamente, el proceso de vulcanización dinámica usando una extrusora para la producción de la composición elastomérica termoplástica en condiciones de fusión puede realizarse, por ejemplo, de la siguiente manera.

Inicialmente, se mezcla un copolímero de bloques de adición (I_0) y una poliolefina (II) y se suministran en la tolva de una extrusora. En esta etapa, se añaden inicialmente la poliolefina (II), un agente de reticulación (IV), y un reblandecedor de goma (III) al copolímero de bloques de adición (I_0) o una parte o todo ello se añade en alguna parte intermedia de la extrusora, y los componentes se funden, se amasan y se extruyen. Otra posible opción es realizar el amasado en estado fundido por etapas usando dos o más extrusoras.

La temperatura de amasado en estado fundido puede seleccionarse apropiadamente en intervalos en los que el copolímero de bloques de adición (I_0) y la poliolefina (II) se funden y el agente de reticulación (IV) reacciona y generalmente es preferiblemente de 160°C a 270°C, y más preferiblemente de 180°C a 240°C. El tiempo de amasado en estado fundido es preferiblemente de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 5 minutos.

La composición elastomérica termoplástica de la presente invención obtenida por la vulcanización dinámica en condiciones de fusión como anteriormente generalmente tiene una estructura morfológica específica en la que se dispersa finamente una fase que comprende el copolímero de bloques de adición (I) reticulado al menos en el bloque polimérico (A) o una fase flexible o blanda que comprende el copolímero de bloques de adición (I) y el reblandecedor de goma (III) en una fase continua (fase de matriz) que comprende la poliolefina termoplástica (II). Las partículas dispersadas de la fase finamente dispersada tienen un diámetro de preferiblemente 0,1 μm a 30 μm y más preferiblemente de 0,1 μm a 10 μm . Sin embargo, la estructura morfológica no está limitada a la mencionada anteriormente, y también es aceptable que una fase que comprende el copolímero de bloques de adición (I) y el reblandecedor de goma (III) y una fase que comprende la poliolefina (II) constituyan una fase co-continua en la composición elastomérica termoplástica de la presente invención. La composición obtenida en este caso puede tener excelente termoplaticidad estableciendo apropiadamente la cantidad del agente de reticulación (IV) y las condiciones de amasado.

La composición elastomérica termoplástica obtenida de este modo de la presente invención tiene excelente moldeabilidad y puede moldearse o procesarse por un procedimiento de moldeo tal como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por inflado, moldeo de película con troquel en T, moldeo por laminado, moldeo por soplado, moldeo acanalado, moldeo por compresión, y laminación.

Los artículos moldeados obtenidos por moldeo de la composición elastomérica termoplástica de la presente invención pueden usarse en diversas aplicaciones. Por ejemplo, los artículos moldeados pueden usarse en paneles instrumentales, paneles centrales, cajas de consolas centrales, ribetes de las puertas, pilares, sujeciones auxiliares, volantes, cubiertas de airbag, conductos de aire, y otros tapizados interiores del automóvil; franjas de desgaste, parachoques, molduras, materiales de sellado entre vidrio y estructuras, y otros tapizados exteriores del automóvil; protectores para aspiradoras, interruptores de control remoto, teclas de un equipo de automatización de la oficina, aparatos de TV, estéreos, y otras partes de electrodomésticos; hidros copios, cubiertas de cámaras acuáticas, y otros productos acuáticos; partes de cubiertas, partes industriales con envasado, por ejemplo, para sellado, resistencia al agua, resistencia al sonido, y aislamiento de vibraciones; rejillas, revestimientos para piñones, revestimientos para suspensiones, revestimientos para juntas de velocidad constante; y otras partes funcionales de automóviles; cinturones, mangueras, tubos; cubiertas de cables, engranajes silenciadores, y otras partes eléctricas/electrónicas; artículos deportivos; artículos diversos; artículos de papelería; materiales estructurales de puertas, ventanas, y otros materiales de construcción; juntas; partes de válvulas; juntas para jeringas médicas, bolsas, tubos, y otros dispositivos médicos; materiales de sellado de fusión en caliente; hilos de goma, películas extensibles, y otros materiales extensibles; alambres, cables, y otros artículos.

Ejemplos

La presente invención se ilustrará con mayor detalle con referencia a los siguientes ejemplos, ejemplos comparativos, y ejemplos de referencia. Las propiedades físicas y cualidades de los artículos moldeados de los ejemplos, ejemplos comparativos, ejemplos de referencia, y ejemplos comparativos se determinaron de acuerdo con los siguientes métodos.

ES 2 305 294 T3

(1) Determinación de la Dureza (JIS-A)

Las múltiples capas de una lámina de prensado que comprende una composición elastomérica termoplástica obtenida en cualquiera de los ejemplos y ejemplos comparativos se apilaron a un grosor establecido (12 mm), y se determinó la dureza de tipo A de acuerdo con las Patrones Industriales Japoneses (JIS) K 6301.

(2) Determinación de Resistencia a Rotura por Tracción y Alargamiento a Rotura por Tracción

Se cortó una muestra de pesa JIS N° 3 de una lámina de prensado que comprendía una composición elastomérica termoplástica obtenida en cualquiera de los ejemplos y ejemplos comparativos, y se determinaron la resistencia a rotura por tracción y el alargamiento a rotura por tracción de la muestra a 500 mm/min de acuerdo con JIS K 6301 usando un Autograph (disponible en Shimadzu Corporation).

(3) Determinación del Módulo de Compresión

Una lámina de prensado que comprendía una composición elastomérica termoplástica obtenida en cualquiera de los ejemplos y ejemplos comparativos se dejó reposar durante 22 horas en condiciones de temperatura de 120°C y a una deformación por compresión del 25% de acuerdo con JIS K 6301, y entonces se determinó el módulo de compresión de la lámina de prensado.

(4) Determinación de Fracción de Gel

Un total de 1 g de una muestra obtenida de acuerdo con cualquiera de los ejemplos, ejemplos comparativos, ejemplos de referencia, y ejemplos de referencia comparativos se sometió a extracción Soxhlet con ciclohexano durante 10 horas. Después de la extracción, se separó un residuo de extracción, se secó al vacío, y se determinó el peso del residuo de extracción. El porcentaje ponderal del peso determinado al peso de la muestra antes de la extracción se determinó como la fracción de gel.

Las fracciones de gel de muestras que comprendían composiciones elastoméricas termoplásticas reticuladas obtenidas de acuerdo con el Ejemplo 4, el Ejemplo Comparativo 8, el Ejemplo 22 y el Ejemplo de Referencia 2, respectivamente, se determinaron de la siguiente manera. El peso de un producto reticulado de un copolímero de bloques de adición (I₀-1a), un copolímero de bloques de adición (12) o un copolímero de bloques de adición (I₀-8b) contenidos en el residuo (composición) después de la extracción se determinó por el cálculo de restar el peso de una poliolefina (II) contenida en la muestra antes de la extracción del peso del residuo (composición) después de la extracción. Después, se determinó la proporción (% en peso) del peso del producto reticulado del copolímero de bloques de adición (I₀-1a), el copolímero de bloques de adición (12) o el copolímero de bloques de adición (I₀-8b) contenido en el residuo al peso del producto reticulado del copolímero de bloques de adición (I₀-1a), el copolímero de bloques de adición (12) o el copolímero de bloques de adición (I₀-8b) contenido en la composición elastomérica termoplástica antes de la reticulación como la fracción de gel.

(5) Determinación de Viscoelasticidad Dinámica

Una lámina de prensado obtenida usando una composición elastomérica termoplástica preparada en el Ejemplo de Referencia 5 o el Ejemplo de Referencia Comparativo 7 se cortó en una tira de muestra de 5 mm de anchura. La viscoelasticidad dinámica de la muestra se determinó en condiciones de torsión del 0,3%, una frecuencia de 1 Hz, y una velocidad de calentamiento de 3°C/min usando un analizador de viscoelasticidad “DVE-V4” disponible en Rheology Co., Ltd.

Las poliolefinas (II), reblandecedores (III) para gomas, y agentes de reticulación (IV) usados en los siguientes ejemplos, ejemplos comparativos, y ejemplos de referencia comparativos son los siguientes.

○ Poliolefina (II-1)

Polipropileno (homopolímero) [“Grand Polypro S 13B” disponible en Grand Polymer Co., Ltd., caudal de fundido = 700 g/10-min]

○ Poliolefina (II-2)

Polipropileno (copolímero aleatorio) [“Grand Polypro B 221” disponible en Grand Polymer Co., Ltd., caudal de fundido = 1 g/10-min]

○ Poliolefina (II-3)

Polipropileno (homopolímero) [“Grand Polypro B 101” disponible en Grand Polymer Co., Ltd., caudal de fundido = 0,8 g/10-min]

ES 2 305 294 T3

○ Poliolefina (II-4)

Polipropileno (copolímero de bloques) [“Grand Polypro J 701WA” disponible en Grand Polymer Co., Ltd., caudal de fundido = 1 g/10-min]

○ Poliolefina (II-5)

Polipropileno (copolímero de bloques) [“Grand Polypro J 705WA” disponible en Grand Polymer Co., Ltd., caudal de fundido = 15 g/10-min]

○ Reblandecedor de goma (III)

Aceite de proceso parafínico [“PW-380” disponible en Idemitsu Kosan Co., Ltd.]

○ Agente de Reticulación (IVa-1)

N,N'-m-Fenilenbismaleimida [“VULNOC PM” disponible en Ouchisinko Chemical Industrial Co., Ltd.]

○ Agente de Reticulación (IVa-2)

Peróxido de dicumilo [“Percumyl D” disponible en NOF Corporation]

○ Agente de Reticulación (IVa-3)

2,5-Dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano [“Perhexa 25B-40” disponible en NOF Corporation]

○ Agente de Reticulación (IVb-4)

Poliisocianato preparado a partir de diisocianato de hexametileno y que tiene enlaces isocianurato [“Collonate HX” disponible en Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd., cantidad de grupos isocianato: tres por molécula]

○ Agente de Reticulación (IVb-5)

Anhídrido piromelítico.

Ejemplo de producción 1

Producción de Copolímero de bloques de Adición (I₀-1a)

En una carcasa cerrada a presión equipada con un agitador, se colocaron 2700 g de ciclohexano, 71 g de monómero de p-metilestireno, y 2 ml solución en ciclohexano 1,3 molar de sec-butilitio y se polimerizaron a 50°C durante 120 minutos. La mezcla resultante se polimerizó adicionalmente con 6,27 g de tetrahydrofurano y 265 g de monómero de butadieno durante 120 minutos, y se polimerizó adicionalmente con 71 g de monómero de p-metilestireno durante 120 minutos. La polimerización entonces se terminó por la adición de metanol y produjo de este modo un copolímero tribloque de poli(p-metilestireno)-polibutadieno-poli(p-metilestireno). El copolímero tribloque se disolvió en ciclohexano, y la solución resultante se puso en una carcasa cerrada a presión, cuya atmósfera se había remplazado suficientemente con gas nitrógeno. La solución se sometió a hidrogenación un catalizador de hidrogenación de Ziegler de Ni/Al a 80°C en una atmósfera de gas hidrógeno durante 5 horas y produjo de este modo un copolímero tribloque de poli(p-metilestireno)-polibutadieno hidrogenado-poli(p-metilestireno) [Mn = 260000; proporciones de bloques poliméricos = 17,5/65/17,5 (en peso); proporción de hidrogenación del bloque de polibutadieno = 99% en moles] [copolímero de bloques de adición (I₀-1a)].

Ejemplo de producción 2

Producción de Copolímero de bloques de Adición (I₀-2a)

En una carcasa cerrada a presión equipada con un agitador, se colocaron 2700 g de ciclohexano, 18,6 g de monómero de p-metilestireno, y 1,86 ml solución en ciclohexano 1,3 molar de sec-butilitio y se polimerizaron a 50°C durante 120 minutos. La mezcla resultante se polimerizó adicionalmente con 46,1 g de monómero de estireno durante 60 minutos, se polimerizó adicionalmente con 6,19 g de tetrahydrofurano y 240 g de monómero de butadieno durante

ES 2 305 294 T3

120 minutos, se polimerizó adicionalmente con 46,1 g de monómero de estireno a 50°C durante 60 minutos, y se polimerizó adicionalmente con 18,6 g de monómero de p-metilestireno durante 120 minutos. La polimerización entonces se terminó por la adición de metanol y produjo de este modo un copolímero pentabloque de poli(p-metilestireno)-poliestireno-polibutadieno-poliestireno-poli(p-metilestireno). El copolímero pentabloque se disolvió en ciclohexano, y la solución resultante se puso en una carcasa cerrada a presión, cuya atmósfera se había remplazado suficientemente con gas nitrógeno. La solución se sometió a hidrogenación un catalizador de hidrogenación de Ziegler de Ni/Al a 80°C en una atmósfera de gas hidrógeno durante 5 horas y produjo de este modo un copolímero pentabloque de poli(p-metilestireno)-poliestireno-polibutadieno hidrogenado-poliestireno-poli(p-metilestireno) [Mn = 260000; proporciones de bloques poliméricos = 5/12,5/65/12,5/5 (en peso); proporción de hidrogenación del bloque de polibutadieno = 99% en moles] [copolímero de bloques de adición (I₀-2a)].

Ejemplo de producción 3

15 Producción de Copolímero de bloques de Adición (I₀-3a)

En una carcasa cerrada a presión equipada con un agitador, se colocaron 2700 g de ciclohexano, 71,3 g de monómero de p-metilestireno, y 8,84 ml solución en ciclohexano 1,3 molar de sec-butilitio y se polimerizaron a 50°C durante 120 minutos. La mezcla resultante se polimerizó adicionalmente con 6,27 g de tetrahidrofurano y 265 g de monómero de butadieno durante 120 minutos, y se polimerizó adicionalmente con 71 g de monómero de p-metilestireno durante 120 minutos. La polimerización entonces se terminó por la adición de metanol y produjo de este modo un copolímero tribloque de poli(p-metilestireno)-polibutadieno-poli(p-metil-estireno). El copolímero tribloque se disolvió en ciclohexano, y la solución resultante se puso en una carcasa cerrada a presión, cuya atmósfera se había remplazado suficientemente con gas nitrógeno. La solución se sometió a hidrogenación un catalizador de hidrogenación de Ziegler de Ni/Al a 80°C en una atmósfera de gas hidrógeno durante 5 horas y produjo de este modo un copolímero tribloque de poli(p-metilestireno)-polibutadieno hidrogenado-poli(p-metilestireno) [Mn = 60000; proporciones de bloques poliméricos = 17,5/65/17,5 (en peso); proporción de hidrogenación del bloque de polibutadieno = 99% en moles] [copolímero de bloques de adición (I₀-3a)].

30 Ejemplo de producción 4

Producción de Copolímero de bloques de Adición (I₀-4a)

En una carcasa cerrada a presión equipada con un agitador, se colocaron 2700 g de ciclohexano, 71 g de monómero de 2,4,6-trimetilestireno, y 2,47 ml solución en ciclohexano 1,3 molar de sec-butilitio y se polimerizaron a 50°C durante 120 minutos. La mezcla resultante se polimerizó adicionalmente con 6,41 g de tetrahidrofurano y 333 g de monómero de butadieno durante 120 minutos, y se polimerizó adicionalmente con 71 g de monómero de 2,4,6-trimetilestireno durante 120 minutos. La polimerización entonces se terminó por la adición de metanol y produjo de este modo un copolímero tribloque de poli(2,4,6-trimetilestireno)-polibutadieno-poli(2,4,6-trimetilestireno). El copolímero tribloque se disolvió en ciclohexano, y la solución resultante se puso en una carcasa cerrada a presión cuya atmósfera se había remplazado suficientemente con gas nitrógeno. La solución se sometió a hidrogenación un catalizador de hidrogenación de Ziegler de Ni/Al a 80°C en una atmósfera de gas hidrógeno durante 5 horas y produjo de este modo un copolímero tribloque de poli(2,4,6-trimetilestireno)-polibutadieno hidrogenado-poli(2,4,6-trimetilestireno) [Mn = 200000; proporciones de bloques poliméricos = 15/70/15 (en peso); proporción de hidrogenación del bloque de polibutadieno = 99% en moles] [copolímero de bloques de adición (I₀-4a)].

Ejemplo de producción 5

50 Producción de Copolímero de bloques de Adición (I₀-5a)

En una carcasa cerrada a presión equipada con un agitador, se colocaron 2700 g de ciclohexano, 70 g de una mezcla 40:60 de monómeros de p-metilestireno y estireno, y 2,52 ml solución en ciclohexano 1,3 molar de sec-butilitio y se polimerizaron a 50°C durante 120 minutos. La mezcla resultante se polimerizó adicionalmente con 326,6 g de una mezcla 60:40 de monómeros de isopreno y butadieno durante 120 minutos, y se polimerizó adicionalmente con 70 g de una mezcla 40:60 de monómeros de p-metilestireno y estireno durante 120 minutos. La polimerización entonces se terminó por la adición de metanol y produjo de este modo un copolímero tribloque de poli(p-metilestireno/estireno)-poli(isopreno/butadieno)-poli(p-metilestireno/estireno). El copolímero tribloque se disolvió en ciclohexano, y la solución resultante se puso en una carcasa cerrada a presión, cuya atmósfera se había remplazado suficientemente con gas nitrógeno. La solución se sometió a hidrogenación un catalizador de hidrogenación de Ziegler de Ni/Al a 80°C en una atmósfera de gas hidrógeno durante 5 horas y produjo de este modo un copolímero tribloque de poli(p-metilestireno/estireno)-poli(isopreno/butadieno) hidrogenado-poli(p-metilestireno/estireno) [Mn = 200000; proporciones de bloques poliméricos = 15/70/15 (en peso); proporción de hidrogenación del bloque de poli(isopreno/butadieno) = 99% en moles] [copolímero de bloques de adición (I₀-5a)].

Ejemplo de producción 6

Producción de Copolímero de bloques de Adición (I₀-6a)

- 5 En una carcasa cerrada a presión equipada con un agitador, se colocaron 2700 g de ciclohexano, 70 g de una mezcla 20:80 de monómeros de p-metilestireno y estireno, y 2,52 ml solución en ciclohexano 1,3 molar de sec-butilitio y se polimerizaron a 50°C durante 120 minutos. La mezcla resultante se polimerizó adicionalmente con 326,6 g de una mezcla 60:40 de monómeros de isopreno y butadieno durante 120 minutos, y se polimerizó adicionalmente con 70 g de una mezcla 20:80 de monómeros de p-metilestireno y estireno durante 120 minutos. La polimerización entonces se terminó por la adición de metanol y produjo de este modo un copolímero tribloque de poli(p-metilestireno/estireno)-poli(isopreno/butadieno)-poli(p-metilestireno/estireno). El copolímero tribloque se disolvió en ciclohexano, y la solución resultante se puso en una carcasa cerrada a presión, cuya atmósfera se había remplazado suficientemente con gas nitrógeno. La solución se sometió a hidrogenación un catalizador de hidrogenación de Ziegler de Ni/Al a 80°C en una atmósfera de gas hidrógeno durante 5 horas y produjo de este modo un copolímero tribloque de poli(p-metilestireno/estireno)-poli(isopreno/butadieno) hidrogenado-poli(p-metilestireno/estireno) [Mn = 200000; proporciones de bloques poliméricos = 15/70/15 (en peso); proporción de hidrogenación del bloque de poli(isopreno/butadieno) = 99% en moles] [copolímero de bloques de adición (I₀-6a)].

Ejemplo de producción 7

Producción de Copolímero de bloques de Adición (I₀-7a)

- 20 En una carcasa cerrada a presión equipada con un agitador, se colocaron 2700 g de ciclohexano, 43 g de una mezcla 60:40 de monómeros de p-metilestireno y estireno, y 2,52 ml solución en ciclohexano 1,3 molar de sec-butilitio y se polimerizaron a 50°C durante 120 minutos. La mezcla resultante se polimerizó adicionalmente con 390 g de monómero de isopreno durante 120 minutos, y se polimerizó adicionalmente con 43 g de una mezcla 60:40 de monómeros de p-metilestireno y estireno durante 120 minutos. La polimerización entonces se terminó por la adición de metanol y produjo de este modo un copolímero tribloque de poli(p-metilestireno/estireno)-poliisopreno-poli(p-metilestireno/estireno). El copolímero tribloque se disolvió en ciclohexano, y la solución resultante se puso en una carcasa cerrada a presión, cuya atmósfera se había remplazado suficientemente con gas nitrógeno. La solución se sometió a hidrogenación un catalizador de hidrogenación de Ziegler de Ni/Al a 80°C en una atmósfera de gas hidrógeno durante 5 horas y produjo de este modo un copolímero tribloque de poli(p-metilestireno/estireno)-poliisopreno hidrogenado-poli(p-metilestireno/estireno) [Mn = 200000; proporciones de bloques poliméricos = 9/82/9 (en peso); proporción de hidrogenación del bloque de poliisopreno = 99% en moles] [copolímero de bloques de adición (I₀-7a)].

Ejemplo de producción 8

Producción de Copolímero de bloques de Adición (I₀-8b)

- 40 En una carcasa cerrada a presión equipada con un agitador, se colocaron 2700 g de ciclohexano, 6,4 g de tetrahidrofurano, 308 g de monómero de butadieno, y 29 g de dilitio-polibutadieno como iniciador bifuncional y se polimerizaron a 50°C durante 120 minutos. La mezcla resultante se polimerizó adicionalmente con 144 g de monómero de estireno a 50°C durante 60 minutos, se sometió a adición con 6 g de óxido de etileno, entonces se terminó la polimerización por la adición de metanol y produjo de este modo un copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos. El copolímero tribloque se disolvió en ciclohexano, y la solución resultante se puso en una carcasa cerrada a presión, cuya atmósfera se había remplazado suficientemente con gas nitrógeno. La solución se sometió a hidrogenación un catalizador de hidrogenación de Ziegler de Ni/Al a 80°C en una atmósfera de gas hidrógeno durante 5 horas y produjo de este modo un copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno hidrogenado-poliestireno que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos [Mn = 60000; contenido de grupos hidroxilo: 1,6 grupos por molécula; proporciones de bloques poliméricos = 15/70/15 (en peso); proporción de hidrogenación del bloque de polibutadieno = 99% en moles] [copolímero de bloques de adición (I₀-8b)].

Ejemplo de producción 9

Producción de Copolímero de bloques de Adición (I₀-9b)

- 55 En una carcasa cerrada a presión equipada con un agitador, se colocaron 2700 g de ciclohexano, 6,4 g de tetrahidrofurano, 331 g de monómero de butadieno, y 5,8 g de dilitio-polibutadieno como iniciador bifuncional y se polimerizaron a 50°C durante 120 minutos. La mezcla resultante se polimerizó adicionalmente con 144 g de monómero de estireno a 50°C durante 60 minutos, se sometió a adición con 1,2 g de óxido de etileno, entonces se terminó la polimerización por la adición de metanol y produjo de este modo un copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos. El copolímero tribloque se disolvió en ciclohexano, y la solución resultante se puso en una carcasa cerrada a presión, cuya atmósfera se había remplazado suficientemente con gas nitrógeno. La solución se sometió a hidrogenación un catalizador de hidrogenación de Ziegler de Ni/Al a 80°C en una atmósfera de gas hidrógeno durante 5 horas y produjo de este modo un copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno hidrogenado-poliestireno que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos [Mn = 200000; contenido de grupos hidroxilo: 1,7 grupos por molécula; proporciones de bloques poliméricos = 15/70/15 (en peso); proporción de hidrogenación del bloque de polibutadieno = 99% en moles] [copolímero de bloques de adición (I₀-9b)].

ES 2 305 294 T3

Ejemplo de producción 10

Producción de Copolímero de bloques de Adición (I₀-10b)

5 (1) En una carcasa cerrada a presión equipada con un agitador, se colocaron 2700 g de ciclohexano, 6,4 g de tetrahidrofurano, 308 g de monómero de butadieno, y 29 g de dilitio-polibutadieno como iniciador bifuncional y se polimerizaron a 50°C durante 120 minutos. La mezcla resultante se polimerizó adicionalmente con 144 g de monómero de estireno a 50°C durante 60 minutos, se sometió a adición con 6 g de óxido de etileno, entonces se terminó la
10 polimerización por la adición de metanol y produjo de este modo un copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos. El copolímero tribloque se disolvió en ciclohexano, y la solución resultante se puso en una carcasa cerrada a presión, cuya atmósfera se había remplazado suficientemente con gas nitrógeno. La solución se sometió a hidrogenación un catalizador de hidrogenación de Ziegler de Ni/Al a 80°C en una atmósfera de gas hidrógeno durante 5 horas y produjo de este modo un copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno hidrogenado-poliestireno que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos (proporción de hidrogenación
15 del bloque de polibutadieno = 94% en moles).

(2) En una carcasa cerrada a presión equipada con un agitador, se colocaron 1000 g de ciclohexano, 100 g del copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno hidrogenado-poliestireno obtenido anteriormente que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos, 5,88 ml de solución en pentano 1,7 molar de t-butillitio, y 1,6 g de N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina y se agitaron a 50°C durante 120 minutos, la mezcla resultante se sometió a adición con 3 g de óxido de etileno, entonces se terminó la polimerización por la adición de metanol y produjo de este modo un copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno hidrogenado-poliestireno que tiene grupos hidroxilo [Mn = 60000; contenido de grupos hidroxilo: 5 grupos por molécula; proporciones de bloques poliméricos = 15/70/15 (en peso); proporción de hidrogenación del bloque de polibutadieno = 94% en moles] [copolímero de bloques de adición (I₀-10b)].

Ejemplo de producción 11

Producción de Copolímero de bloques de Adición (I₀-11b)

30 (1) En una carcasa cerrada a presión equipada con un agitador, se colocaron 5060 g de ciclohexano, 182 g de monómero de estireno, y 34,2 g de una solución en ciclohexano (18% en peso) de 3-(t-butildimetilsiloxi)-2,2-dimetil-1-propillitio (disponible en FMC Corp.) y se polimerizaron a 40°C durante 60 minutos. La mezcla resultante se polimerizó adicionalmente con 850 g de una mezcla 60:40 de monómeros de isopreno y butadieno durante 60 minutos, se polimerizó adicionalmente con 182 g de monómero de estireno durante 60 minutos, y se trató con 10 g de óxido de etileno. La polimerización entonces se terminó por la adición de metanol y produjo de este modo un copolímero tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno que tiene un grupo hidroxilo en uno de sus extremos y un grupo hidroxilo protegido en el otro. El copolímero tribloque se disolvió en ciclohexano, y la solución resultante se puso en una carcasa cerrada a presión, cuya atmósfera se había remplazado suficientemente con gas nitrógeno. La
40 solución se sometió a hidrogenación un catalizador de hidrogenación de Ziegler de Ni/Al a 80°C en una atmósfera de gas hidrógeno durante 5 horas y produjo de este modo un copolímero hidrogenado de tres bloques.

(2) El copolímero hidrogenado de tres bloques obtenido en (1) anterior se desprotegió en tetrahidrofurano a 60°C durante 7 horas usando ácido clorhídrico y produjo de este modo un copolímero tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno) hidrogenado-poliestireno que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos [Mn = 100000; contenido de grupos hidroxilo: 1,8 grupos por molécula; proporciones de bloques poliméricos = 15/70/15 (en peso); proporción de hidrogenación del bloque de poli(isopreno/butadieno) = 99% en moles] [copolímero de bloques de adición (I₀-11b)].

Ejemplo de producción 12

Producción de Copolímero de bloques de Adición (12)

55 En una carcasa cerrada a presión equipada con un agitador, se colocaron 2700 g de ciclohexano, 71 g de monómero de estireno, y 2 ml de solución en ciclohexano 1,3 molar de sec-butillitio y se polimerizaron a 50°C durante 60 minutos. La mezcla resultante se polimerizó adicionalmente con 6,27 g de tetrahidrofurano y 265 g de monómero de butadieno durante 120 minutos, y se polimerizó adicionalmente con 71 g de monómero de estireno durante 60 minutos. La polimerización entonces se terminó por la adición de metanol y produjo de este modo un copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno. El copolímero tribloque se disolvió en ciclohexano, y la solución resultante se puso en una carcasa cerrada a presión, cuya atmósfera se había remplazado suficientemente con gas nitrógeno. La solución se sometió a hidrogenación un catalizador de hidrogenación de Ziegler de Ni/Al a 80°C en una atmósfera de gas hidrógeno durante 5 horas y produjo de este modo un copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno hidrogenado-poliestireno [Mn = 260000; proporciones de bloques poliméricos = 17,5/65/17,5 (en peso); proporción de hidrogenación de bloque de polibutadieno = 99% en moles] [copolímero de bloques de adición (12)].

ES 2 305 294 T3

Ejemplo de producción 13

Producción de Copolímero de bloques de Adición (13)

- 5 En una carcasa cerrada a presión equipada con un agitador, se colocaron 2700 g de ciclohexano, 71 g de monómero de estireno, y 8,2 ml de una solución en ciclohexano 1,3 molar de sec-butilitio y se polimerizaron a 50°C durante 60 minutos. La mezcla resultante se polimerizó adicionalmente con 6,27 g de tetrahidrofurano y 333 g de monómero de butadieno durante 120 minutos, y se polimerizó adicionalmente con 71 g de monómero de estireno durante 60 minutos. La polimerización entonces se terminó por la adición de metanol y produjo de este modo un copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno. El copolímero tribloque se disolvió en ciclohexano, y la solución resultante se puso en una carcasa cerrada a presión, cuya atmósfera se había remplazado suficientemente con gas nitrógeno. La solución se sometió a hidrogenación un catalizador de hidrogenación de Ziegler de Ni/Al a 80°C en una atmósfera de gas hidrógeno durante 5 horas y produjo de este modo un copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno hidrogenado-poliestireno [Mn = 60000; proporciones de bloques poliméricos = 15/70/15 (en peso);
10 proporción de hidrogenación del bloque de polibutadieno = 99% en moles] [copolímero de bloques de adición (13)].
15

Ejemplo de producción 14

Producción de Poli(p-metilestireno)

- 20 En una carcasa cerrada a presión equipada con un agitador, se colocaron 2700 g de ciclohexano, 300 g de monómero de p-metilestireno, y 2,9 ml de una solución en ciclohexano 1,3 molar de sec-butilitio y se polimerizaron a 50°C durante 120 minutos. La polimerización entonces se terminó por la adición de metanol y produjo de este modo a poli(p-metilestireno) (Mn = 60000).
25

Ejemplo de producción 15

Producción de Poliestireno

- 30 En una carcasa cerrada a presión equipada con un agitador, se colocaron 2700 g de ciclohexano, 300 g de monómero de estireno, y 2,9 ml de una solución en ciclohexano 1,3 molar de sec-butilitio y se polimerizaron a 50°C durante 120 minutos. La polimerización entonces se terminó por la adición de metanol y produjo de este modo un poliestireno (Mn = 60000).
35

Ejemplo de producción 16

Producción de Polibutadieno Hidrogenado

- 40 En una carcasa cerrada a presión equipada con un agitador, se colocaron 2700 g de ciclohexano, 6,05 g de tetrahidrofurano, 300 g de monómero de butadieno, y 4,35 ml de una solución en ciclohexano 1,3 molar de sec-butilitio y se polimerizaron a 50°C durante 120 minutos. La polimerización entonces se terminó por la adición de metanol y produjo de este modo un polibutadieno. El polibutadieno se disolvió en ciclohexano, y la solución resultante se puso en una carcasa cerrada a presión, cuya atmósfera se había remplazado suficientemente con gas nitrógeno. La solución se sometió a hidrogenación un catalizador de hidrogenación de Ziegler de Ni/Al a 80°C en una atmósfera de gas hidrógeno durante 5 horas y produjo de este modo un polibutadieno hidrogenado [Mn = 10000].
45

50 Ejemplos 1 a 7

- (1) El copolímero de bloques de adición (I₀-1a) o el copolímero de bloques de adición (I₀-2a) producido en el Ejemplo de Producción 1 ó 2, la poliolefina (II-1) o (II-2), el reblandecedor de goma (III), el agente de reticulación (IVa-1) o (IVa-2), y un acelerador de reticulación (disulfuro de dibenzotiacilo) o un coagente (isocianurato de trialilo) se pre-mezclaron en las proporciones mostradas en la siguiente Tabla 1, las mezclas resultantes se suministraron a un Labo Plastomill [disponible en Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.], se fundieron y se amasaron a una temperatura de 200°C y produjo de este modo una serie de composiciones elastoméricas termoplásticas. La fracción de gel de la composición reticulada obtenida de acuerdo con el Ejemplo 4 se determinó por el método mencionado anteriormente, y el resultado se muestra en la siguiente Tabla 6.
55
60

- (2) Usando las composiciones elastoméricas termoplásticas obtenidas en (1) anterior, se produjeron artículos moldeados (láminas prensadas) de 150 mm de anchura, 150 de longitud y 1 mm de grosor por moldeo a una temperatura de moldeo de 210°C usando una máquina de moldeo con prensa [una máquina de moldeo por compresión de acción única "NSF-37" disponible en Shinto Metal Industries, Ltd.]. Las propiedades físicas de los artículos moldeados se determinaron de acuerdo con los métodos mencionados anteriormente, y los resultados se muestran en la siguiente Tabla 1.
65

ES 2 305 294 T3

Ejemplos 8 a 14

(1) El copolímero de bloques de adición (I₀-1a), (I₀-3a) o (I₀-4a) producidos en el Ejemplo de Producción 1, 3 ó 4, la poliolefina (II-1) o (II-2), el reblandecedor de goma (III), el agente de reticulación (IVa-1), (IVa-2) o (IVa-3), y un acelerador de reticulación (disulfuro de dibenzotiacilo) o un coagente (isocianurato de trialilo) se pre-mezclaron en las proporciones mostradas en la siguiente Tabla 2, las mezclas resultantes se sometieron al procedimiento de (1) en los Ejemplos 1 a 7 y produjeron de este modo composiciones elastoméricas termoplásticas.

(2) Usando las composiciones elastoméricas termoplásticas obtenidas en (1) anterior, se produjeron artículos moldeados (láminas prensadas) de 150 mm de anchura, 150 de longitud y 1 mm de grosor por el procedimiento de moldeo de (2) en los Ejemplos 1 a 7. Las propiedades físicas de los artículos moldeados se determinaron de acuerdo con los métodos mencionados anteriormente, y los resultados se muestran en la siguiente Tabla 2.

Ejemplos comparativos 1 a 6

(1) El copolímero de bloques de adición (I₀-1a), (I₀-2a) o (12) producido en el Ejemplo de Producción 1, 2 o 12, la poliolefina (II-1) o (II-2), y el reblandecedor de goma (III) se pre-mezclaron en las proporciones mostradas en la siguiente Tabla 3, las mezclas resultantes se sometieron al procedimiento de (1) en los Ejemplos 1 a 7 y produjeron de este modo composiciones elastoméricas termoplásticas.

(2) Usando las composiciones elastoméricas termoplásticas obtenidas en (1) anterior, se produjeron artículos moldeados (láminas prensadas) de 150 mm de anchura, 150 de longitud y 1 mm de grosor por el procedimiento de moldeo de (2) en los Ejemplos 1 a 7. Las propiedades físicas de los artículos moldeados se determinaron de acuerdo con los métodos mencionados anteriormente, y los resultados se muestran en la siguiente Tabla 3.

Ejemplos comparativos 7 a 10

(1) El copolímero de bloques de adición (12) producido en el Ejemplo de Producción 12, la poliolefina (II-1) o (II-2), el reblandecedor de goma (III), el agente de reticulación (IVa-1) o (IVa-2), y un acelerador de reticulación (disulfuro de dibenzotiacilo) o un coagente (isocianurato de trialilo) se pre-mezclaron en las proporciones mostradas en la siguiente Tabla 4, las mezclas resultantes se sometieron al procedimiento de (1) en los Ejemplos 1 a 7 y produjeron de este modo composiciones elastoméricas termoplásticas. La fracción de gel de la composición reticulada obtenida de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 6 se determinó por el método mencionado anteriormente, y el resultado se muestra en la siguiente Tabla 6.

(2) Usando las composiciones elastoméricas termoplásticas obtenidas en (1) anterior, se produjeron artículos moldeados (láminas prensadas) de 150 mm de anchura, 150 de longitud y 1 mm de grosor por el procedimiento de moldeo de (2) en los Ejemplos 1 a 7. Las propiedades físicas de los artículos moldeados se determinaron de acuerdo con los métodos mencionados anteriormente, y los resultados se muestran en la siguiente Tabla 4.

Ejemplos 15 a 21

(1) El copolímero de bloques de adición (I₀-5a), (I₀-6a) o (I₀-7a) producido en el Ejemplo de Producción 5, 6 ó 7, la poliolefina (II-1), (II-2), (II-3), (II-4) o (II-5), el reblandecedor de goma (III), el agente de reticulación (IVa-3), y un coagente (isocianurato de trialilo) se pre-mezclaron en las proporciones mostradas en la siguiente Tabla 5, las mezclas resultantes se sometieron al procedimiento de (1) en los Ejemplos 1 a 7 y produjeron de este modo composiciones elastoméricas termoplásticas.

(2) Usando las composiciones elastoméricas termoplásticas obtenidas en (1) anterior, se produjeron artículos moldeados (láminas prensadas) de 150 mm de anchura, 150 de longitud y 1 mm de grosor por el procedimiento de moldeo de (2) en los Ejemplos 1 a 7. Las propiedades físicas de los artículos moldeados se determinaron de acuerdo con los métodos mencionados anteriormente, y los resultados se muestran en la siguiente Tabla 5.

Ejemplo de referencia 1 y ejemplos de referencia comparativos 1 y 2

El copolímero de bloques de adición (I₀-3a) producido en el Ejemplo de Producción 3, el poliestireno producido en el Ejemplo de Producción 15 o el polibutadieno hidrogenado producido en el Ejemplo de Producción 16, el agente de reticulación (IVa-1), y un acelerador de reticulación (disulfuro de dibenzotiacilo) se pre-mezclaron en las proporciones mostradas en la siguiente Tabla 6, las mezclas resultantes se sometieron al procedimiento de (1) en los Ejemplos 1 a 7 y produjeron de este modo muestras. Las fracciones de gel de las muestras se determinaron por el método mencionado anteriormente, y los resultados se muestran en la siguiente Tabla 6.

Ejemplos de referencia 2 y 3, y ejemplos de referencia comparativos 3 y 4

El poli(p-metilestireno) producido en el Ejemplo de Producción 14, el copolímero de bloques de adición (I₀-3a) producido en el Ejemplo de Producción 3, el poliestireno producido en el Ejemplo de Producción 15 o el polibutadieno hidrogenado producido en el Ejemplo de Producción 16, el agente de reticulación (IVa-2), y un acelerador de reticulación (isocianurato de trialilo) se pre-mezclaron en las proporciones mostradas en la siguiente Tabla 7, las

ES 2 305 294 T3

mezclas resultantes se sometieron al procedimiento de (1) en los Ejemplos 1 a 7 y produjeron de este modo muestras. Las fracciones de gel de las muestras se determinaron por el método mencionado anteriormente, y los resultados se muestran en la siguiente Tabla 7.

TABLA 1

	Ejemplo						
	1	2	3	4	5	6	7
[Composición (partes en peso)] Copolímero de bloques de adición(I ₀ -1 a)	100	100	100	100	100		
Copolímero de bloques de adición (I ₀ -2a)						100	100
Copolímero de bloques de adición (I ₀ -3a)							
Copolímero de bloques de adición (I ₀ -4a)							
Copolímero de bloques de adición (12)							
Poliolefina (II-1)	15	15	30			15	15
Poliolefina (II-2)				30	30		
Reblandecedor de goma (III)	200	200	100	100	100	200	200
Agente de Reticulación (IVa-1)	2		2	22		2	
Agente de Reticulación (IVa-2)		4,5			4,5		4,5
Agente de Reticulación (IVa-3)							
Disulfuro de dibenzotiacilo	1,6		1,6	1,6		1,6	
Isocianurato de trialilo		9			9		9
[Propiedades Físicas] Resistencia a rotura por tracción (MPa)	2,8	0,6	5,7	6,0	1,6	2,7	1,2
Alargamiento a rotura por tracción (%)	690	350	680	720	340	730	320
Dureza de goma (JIS A)	20	18	56	54	54	19	18
Módulo de compresión (%) a 120°C	16	14	24	25	37	17	18

TABLA 2

	Ejemplo						
	8	9	10	11	12	13	14
[Composición (partes en peso)] Copolímero de bloques de adición (I ₀ -1a)	100	100				100	100
Copolímero de bloques de adición (I ₀ -2a)							
Copolímero de bloques de adición (I ₀ -3a)					100		
Copolímero de bloques de adición (I ₀ -4a)			100	100			

ES 2 305 294 T3

	Copolímero de bloques de adición (12)						
	Poliolefina (II-1)					15	
5	Poliolefina (II-2)	30	30	30	30	20	30
	Reblandecedor de goma (III)	100	100	100	100		200
10	Agente de Reticulación (IVa-1)	2		2		2	
	Agente de Reticulación (IVa-2)		4,5		4,5		
	Agente de Reticulación (IVa-3)					6	6
15	Disulfuro de dibenzotiacilo	1,6		1,6		1,6	
	Isocianurato de trialilo		9		9	9	12
20	[Propiedades Físicas] Resistencia a rotura por tracción (MPa)	5,3	4,0	6,8	2,5	12,0	5,4
	Alargamiento a rotura por tracción (%)	600	320	650	300	740	280
25	Dureza de goma (JIS A)	58	57	59	60	86	59
	Módulo de compresión (%) a 120°C	25	40	26	32	35	26

TABLA 3

	Ejemplo Comparativo					
	1	2	3	4	5	6
35	[Composición (partes en peso)] Copolímero de bloques de adición (I ₀ -1a)					
	100	100				
40	Copolímero de bloques de adición (I ₀ -2a)					
			100	100		
	Copolímero de bloques de adición (I ₀ -3a)					
45	Copolímero de bloques de adición (I ₀ -4a)					
	Copolímero de bloques de adición (12)					
					100	100
	Poliolefina (II-1)					
50	15	30	15		15	
	Poliolefina (II-2)					
				30		30
	Reblandecedor de goma (III)					
	200	100	200	100	200	100
55	Agente de Reticulación (IVa-1)					
	Agente de Reticulación (IVa-2)					
	Agente de Reticulación (IVa-3)					
60	Disulfuro de dibenzotiacilo					
	Isocianurato de trialilo					
65	[Propiedades Físicas] Resistencia a rotura por tracción (MPa)					
	3,3	6,8	3,2	9,3	3,5	11,5

ES 2 305 294 T3

Alargamiento a rotura por tracción (%)	960	980	980	900	980	830
Dureza de goma (JIS A)	11	44	12	47	13	54
Módulo de compresión (%) a 120°C	80	83	64	62	64	64

TABLA 4

	Ejemplo Comparativo			
	7	8	9	10
[Composición (partes en peso)] Copolímero de bloques de adición (I ₀ -1 a)				
Copolímero de bloques de adición (I ₀ -2a)				
Copolímero de bloques de adición (I ₀ -3a)				
Copolímero de bloques de adición (I ₀ -4a)				
Copolímero de bloques de adición (12)	100	100	100	100
Poliolefina (II-1)	15		15	30
Poliolefina (II-2)		30		
Reblandecedor de goma (III)	200	100	200	100
Agente de Reticulación (IVa-1)	2	2		
Agente de Reticulación (IVa-2)			4,5	4,5
Agente de Reticulación (IVa-3)				
Disulfuro de dibenzotiacilo	1,6	1,6		
Isocianurato de trialilo			9	9
[Propiedades Físicas] Resistencia a rotura por tracción (MPa)	3,4	13,4	1,5	4,3
Alargamiento a rotura por tracción (%)	950	850	540	350
Dureza de goma (JIS A)	14	54	17	55
Módulo de compresión (%) a 120°C	58	55	43	44

TABLA 5

	Ejemplo						
	15	16	17	18	19	20	21
[Composición (partes en peso)] Copolímero de bloques de adición (I ₀ -5a)	100	100	100	100	100		
Copolímero de bloques de adición (I ₀ -6a)						100	
Copolímero de bloques de adición (I ₀ -7a)							100

ES 2 305 294 T3

	Poliolefina (II-2)						30	30
	Poliolefina (II-3)	30						
5	Poliolefina (II-4)		30					
	Poliolefina (II-5)			30	50	15		
	Reblandecedor de goma (III)	100	100	100	100	200	100	100
10	Agente de Reticulación (IVa-3)	6	6	6	6	6	6	6
	Isocianurato de trialilo	12	12	12	12	12	12	12
15	[Propiedades Físicas] Resistencia a rotura por tracción (MPa)	6,0	6,5	6,3	9,3	1,7	5,9	5,4
	Alargamiento a rotura por tracción (%)	260	350	330	400	350	300	260
20	Dureza de goma (JIS A)	62	60	60	76	26	60	57
	Módulo de compresión (%) a 120°C	27	23	24	40	18	28	24

TABLA 6

		Ej. Ref. 1	Ej. Ref. Com. 1	Ej. Ref. Com. 2	Ej. 4	Ej. Com. 8
30	[Composición (partes en peso)]				100	
35	Copolímero de bloques de adición (I ₀ -1 a)					
40	Copolímero de bloques de adición (I ₀ -3a)	100				
	Copolímero de bloques de adición (12)					100
45	Poli(p-metilestireno)					
	Poliestireno		100			
50	Polibutadieno hidrogenado			100		
	Poliolefina (II-2)				30	30
	Reblandecedor de goma (III)				100	100
55	Agente de reticulación (IVa-1)	2	2	2	2	2
	Agente de reticulación (IVa-2)					
60	Disulfuro de dibenzotiacilo	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
	Isocianurato de trialilo					
65	Fracción de gel después de la reticulación (% en peso)	85	0	10	90	8

TABLA 7

	Ej. Ref. 2	Ej. Ref. 3	Ej. Ref. Com. 3	Ej. Ref. Com. 4
5				
10		100		
	100			
15			100	
				100
20				
25	4,5	4,5	4,5	4,5
	9	9	9	9
30	98	96	0	97

35 Los resultados de las Tablas 1 a 5 muestran que las composiciones elastoméricas termoplásticas obtenidas de acuerdo con los Ejemplos 1 a 21 muestran un bajo módulo de compresión a 120°C y excelente recuperación a la deformación a elevadas temperaturas, ya que estas composiciones elastoméricas termoplásticas se obtienen por vulcanización dinámica de una mezcla en condiciones de fusión, comprendiendo dicha mezcla uno cualquiera de los copolímeros de bloques de adición (I₀-1a), (I₀-2a), (I₀-3a), (I₀-4a), (I₀-5a), (I₀-6a), y (I₀-7a), en que al menos uno del(los) bloque(s) polimérico(s) (A) comprende unidades de compuesto de vinilo aromático que tiene una unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno en un contenido del 1% en peso o más en base al peso total del bloque polimérico (A) que constituye el copolímero de bloques, y la mezcla comprende adicionalmente la poliolefina (II), el reblandecedor de goma (III), y el agente de reticulación (IV) [agente de reticulación (IVa-1), (IVa-2), o (IVa-3)] en las proporciones especificadas en la presente invención.

45 En contraste, las composiciones elastoméricas termoplásticas no reticuladas obtenidas en los Ejemplos comparativos 1 a 6, y las composiciones elastoméricas termoplásticas obtenidas en los Ejemplos comparativos 7 a 10 en que no se ha reticulado un bloque polimérico (A) (un segmento duro que comprende unidades de compuesto de vinilo aromático) en el copolímero de bloques de adición tienen un módulo de compresión mayor a 120°C y menor recuperación a la deformación a elevadas temperaturas que las composiciones elastoméricas termoplásticas obtenidas en los Ejemplos 1 a 21.

Los resultados de las Tablas 6 y 7 pueden resumirse del siguiente modo.

55 (i) Los Ejemplos de Referencia Comparativos 1 y 3 que usan el poliestireno, el Ejemplo de Referencia Comparativo 2 que usa el polibutadieno hidrogenado, y el Ejemplo Comparativo 8 que usa el copolímero de bloques de adición (12) que comprende el bloque de poliestireno y el polibutadieno hidrogenado tienen una fracción de gel cero o muy baja y no se reticulan o se reticulan poco después del tratamiento dinámico en condiciones de fusión (fusión y amasado) con el agente de reticulación (IVa-1) (compuesto bismaleimida). Estas composiciones no tienen una unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) (unidad estructural derivada de metilestireno).

65 (ii) La muestra del Ejemplo de Referencia 2 obtenida por amasado en estado fundido del poli(p-metilestireno) con el agente de reticulación (IVa-2) (peróxido orgánico) y la muestra del Ejemplo de Referencia Comparativo 4 obtenida por amasado en estado fundido del polibutadieno hidrogenado con el agente de reticulación (IVa-2) (peróxido orgánico) tienen, cada una, una elevada fracción de gel. Estos resultados muestran que el poli(p-metilestireno) que tiene una unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (unidad estructural derivada de metilestireno) y el polibutadieno hidrogenado se reticulan a través de un peróxido orgánico.

(iii) En contraste, las muestras del Ejemplo de Referencia 1 que usa el copolímero de bloques de adición (I₀-3a) y del Ejemplo 4 que usa el copolímero de bloques de adición (I₀-1a) tienen, cada una, una fracción de gel muy elevada como resultado del tratamiento dinámico en condiciones de fusión con el agente de reticulación (IVa-1) (compuesto bismaleimida). Cada uno de estos copolímeros de bloques de adición tiene una unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (unidad derivada de metilestireno).

(iv) La muestra del Ejemplo de Referencia 3 que usa el copolímero de bloques de adición (I₀-3a) que tiene una unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (unidad derivada de metilestireno) tiene una fracción de gel muy elevada como resultado del tratamiento dinámico en condiciones de fusión con el agente de reticulación (IVa-2) (peróxido orgánico).

Los resultados (i), (ii), (iii) y (iv) verifican que un copolímero de bloques de adición (I₀) que tiene una unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno en su bloque polimérico (A) se reticula al menos en el bloque polimérico (A) (resto de unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno) por vulcanización dinámica en condiciones de fusión usando el agente de reticulación (IVa-1) (compuesto bismaleimida) o el agente de reticulación (IVa-2) (peróxido orgánico), y que un copolímero de bloques que comprende un bloque polimérico (A) que tiene una unidad derivada de alquilestireno y un bloque polimérico (B) se reticula tanto en el bloque polimérico (A) como el bloque polimérico (B) por vulcanización dinámica en condiciones de fusión usando el peróxido orgánico como agente de reticulación.

Ejemplos 22 a 28

(No de acuerdo con la presente invención)

(1) El copolímero de bloques de adición (I₀-8b), (I₀-9b), (I₀-10b) o (I₀-11b) producidos en Ejemplo de Producción 8, 9, 10, u 11, la poliolefina (II-1) o (II-2), el reblandecedor de goma (III), y el agente de reticulación (IVb-4) o (IVb-5) se pre-mezclaron en las proporciones mostradas en la siguiente Tabla 8, las mezclas resultantes se suministraron a un Labo Plastomill [disponible en ToyoSeiki Seisaku-sho, Ltd.], se fundieron y se amasaron a una temperatura de 180°C y produjeron de este modo una serie de composiciones elastoméricas termoplásticas. La fracción de gel de la composición reticulada obtenida de acuerdo con Ejemplo 22 se determinó por el método mencionado anteriormente, y el resultado se muestra en la siguiente Tabla 10.

(2) Usando las composiciones elastoméricas termoplásticas obtenidas en (1) anterior, se produjeron artículos moldeados (láminas prensadas) de 150 mm de anchura, 150 de longitud y 1 mm de grosor por moldeo a una temperatura de molde de 210°C usando una máquina de moldeo con prensa [una máquina de moldeo por compresión de acción única "NSF-37" disponible en Shinto Metal Industries, Ltd.]. Las propiedades físicas de los artículos moldeados se determinaron de acuerdo con los métodos mencionados anteriormente, y los resultados se muestran en la siguiente Tabla 8.

Ejemplos comparativos 11 a 17

(1) El copolímero de bloques de adición (I₀-8b), (I₀-9b), (I₀-10b) o (I₀-11b) producido en el Ejemplo de Producción 8, 9, 10 u 11, la poliolefina (II-1) o (II-2), y el reblandecedor de goma (III) se mezclaron en las proporciones mostradas en la siguiente Tabla 9, las mezclas resultantes se mezclaron adicionalmente con el agente de reticulación (IVa-2) (peróxido de dicumilo) y un coagente (isocianurato de triálilo) en las proporciones mostradas en la Tabla 9. Las mezclas resultantes se sometieron al procedimiento de (1) en los Ejemplos 22 a 28 y produjeron de este modo una serie de composiciones elastoméricas termoplásticas.

(2) Usando las composiciones elastoméricas termoplásticas obtenidas en (1) anterior, se produjeron artículos moldeados (láminas prensadas) de 150 mm de anchura, 150 de longitud y 1 mm de grosor por el procedimiento de moldeo de (2) en Ejemplos 22 a 28. Las propiedades físicas de los artículos moldeados se determinaron de acuerdo con los métodos mencionados anteriormente, y los resultados se muestran en la siguiente Tabla 9.

Ejemplo de referencia comparativo 5

El copolímero de bloques de adición (13) que no tiene ni unidad estructural derivada de (alquil C₁-C₈)estireno (a) ni grupo funcional (b) producido en el Ejemplo de Producción 13, la poliolefina (II-1), el reblandecedor de goma (III), y el agente de reticulación (IVb-4) (poliisocianato) se pre-mezclaron en las proporciones mostradas en la siguiente Tabla 10, la mezcla resultante se sometió al procedimiento de (1) en los Ejemplos 22 a 27 y produjeron de este modo una muestra. La fracción de gel de la muestra se determinó por el método mencionado anteriormente, y el resultado se muestra en la siguiente Tabla 10.

ES 2 305 294 T3

Ejemplo de referencia 4 y ejemplo de referencia comparativo 6

El copolímero de bloques de adición (I_0 -8b) producido en el Ejemplo de Producción 8 o el copolímero de bloques de adición (13) que no tiene ni unidad estructural derivada de (alquil C_1 - C_8)estireno (a) ni grupo funcional (b) y que se produce en el Ejemplo de Producción 13, y el agente de reticulación (IVb-4) (poliisocianato) se pre-mezclaron en las proporciones mostradas en la siguiente Tabla 10, las mezclas resultantes se sometieron al procedimiento de (1) en los Ejemplos 22 a 27 y produjeron de este modo muestras. Las fracciones de gel de las muestras se determinaron por el método mencionado anteriormente, y los resultados se muestran en la siguiente Tabla 10.

Ejemplo de referencia comparativo 7

El copolímero de bloques de adición (13) que no tiene ni unidad estructural derivada de (alquil C_1 - C_8)estireno (a) ni grupo funcional (b) y que se produce en el Ejemplo de Producción 13 y el reblandecedor de goma (III) se pre-mezclaron en las proporciones mostradas en la siguiente Tabla 10, la mezcla resultante se sometió al procedimiento de (1) en los Ejemplos 22 a 28 y produjeron de este modo una muestra. La fracción de gel de la muestra se determinó por el método mencionado anteriormente, y el resultado se muestra en la siguiente Tabla 10.

Usando la composición elastomérica termoplástica obtenida anteriormente, se produjo un artículo moldeado (lámina de prensado) de 150 mm de anchura, 150 de longitud y 1 mm de grosor por el procedimiento de moldeo de (2) en los Ejemplos 22 a 28. La viscoelasticidad dinámica de una muestra obtenida de la lámina de prensado se determinó de acuerdo con el método mencionado anteriormente, y el resultado se muestra en un gráfico en la Fig. 1.

Ejemplo de referencia 5

El copolímero de bloques de adición (I_0 -8b) producido en el Ejemplo de Producción 8, el reblandecedor de goma (III), y el agente de reticulación (IVb-4) (poliisocianato) se pre-mezclaron en las proporciones mostradas en la siguiente Tabla 10, la mezcla resultante se sometió al procedimiento de (1) en los Ejemplos 22 a 28 y produjeron de este modo una muestra granulada. La fracción de gel de la muestra se determinó por el método mencionado anteriormente, y el resultado se muestra en la siguiente Tabla 10.

Usando la composición elastomérica termoplástica obtenida anteriormente, se produjo un artículo moldeado (lámina de prensado) de 150 mm de anchura, 150 de longitud y 1 mm de grosor por el procedimiento de moldeo de (2) en los Ejemplos 22 a 28. La viscoelasticidad dinámica de una muestra obtenida de la lámina de prensado se determinó de acuerdo con el método mencionado anteriormente, y el resultado se muestra en un gráfico en la Fig. 1.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 8

	Ejemplo (no de acuerdo con la presente invención)						
	22	23	24	25	26	27	28
[Composición (partes en peso)] Copolímero de bloques de adición (I ₀ -8b)	100	100					
Copolímero de bloques de adición (I ₀ -9b)			100	100			
Copolímero de bloques de adición (I ₀ -10b)					100	100	
Copolímero de bloques de adición (I ₀ -11b)							100
Poliolefina (II-1)	33	30	15		33	33	
Poliolefina (II-2)				30			30
Reblandecedor de goma (III)	50		200	100	50	50	100
Agente de Reticulación (IVb-4) (poliisocianato)	0,3	0,2	1,4	0,7	0,6		1,0
Agente de Reticulación (IVb-5) (anhídrido piromelítico)						0,2	
[Propiedades Físicas] Resistencia a rotura por tracción (MPa)	7,3	8,5	1,7	6,3	8,2	8,0	4,8
Alargamiento a rotura por tracción (%)	720	700	650	780	550	580	450
Dureza de goma (JIS A)	82	85	22	53	80	80	48
Módulo de compresión (%) a 120°C	33	37	23	30	35	36	38

TABLA 9

	Ejemplo Comparativo						
	11	12	13	14	15	16	17
[Composición] Copolímero de bloques de adición (I ₀ -8b)	100	100					
Copolímero de bloques de adición (I ₀ -9b)			100	100	100	100	
Copolímero de bloques de adición (I ₀ -10b)							100
Poliolefina (II-1)	33	33	15	15			33
Poliolefina (II-2)					30	30	
Reblandecedor de goma (III)	50	50	200	200	100	100	50
Agente de Reticulación (IVa-2) (peróxido orgánico)		3		3		3	

Coagente (isocianurato de trialilo)		6		6		6	
[Propiedades Físicas] Resistencia a rotura por tracción (MPa)	7,8	5,8	2,3	1,8	7,3	6,4	8,6
Alargamiento a rotura por tracción (%)	800	350	950	550	900	400	75
Dureza de goma (JIS A)	79	84	18	26	47	58	77
Módulo de compresión (%) a 120°C	100	75	65	40	73	42	100

TABLA 10

	Ej. 22	Ej. Ref. Com. 5	Ej. Ref. 4	Ej. Ref. Com. 6	Ej. Ref. 5	Ej. Ref. Com. 7
[Composición (partes en peso)]	100		100		100	
Copolímero de bloques de adición (I ₀ -8b)						
Copolímero de bloques de adición (13)		100		100		100
Poliolefina (II-1)	33	33				
Poliolefina (II-2)						
Reblandecedor de goma (III)	50	50			50	50
Agente de reticulación (IVb-4) (poliisocianato)	0,3	0,3	0,3	0,3	2	
Fracción de gel después de la reticulación (% en peso)	84	0	85	0	83	0

Los resultados de las Tablas 8 y 9 muestran que las composiciones elastoméricas termoplásticas obtenidas en los Ejemplos 22 a 28 muestran cada una un bajo módulo de compresión a 120°C y excelente recuperación a la deformación a elevadas temperaturas, ya que estas composiciones elastoméricas termoplásticas se obtienen por vulcanización dinámica de una mezcla en condiciones de fusión, comprendiendo dicha mezcla uno cualquiera de los copolímeros de bloques de adición (I₀-8b), (I₀-9b), (I₀-10b), y (I₀-11b) que tienen un grupo funcional en un bloque polimérico (A), y comprende adicionalmente la poliolefina (II-1) o (II-2), el reblandecedor de goma (III), y el agente de reticulación (IVb-4) o (IVb-5) que puede reaccionar con el grupo funcional (b) en las proporciones especificadas en la presente invención.

En contraste, las composiciones elastoméricas termoplásticas obtenidas en los Ejemplos Comparativos 11, 13, 15 y 17 tienen cada una un módulo de compresión mayor a 120°C y menor recuperación a la deformación a elevadas temperaturas. Porque estas composiciones elastoméricas termoplásticas no comprenden agente de reticulación aunque comprenden cualquier copolímero de bloques de adición (I₀-8b), (I₀-9b) y (I₀-10b) que tienen cada uno un grupo funcional en el bloque polimérico (A) y que se obtienen en los Ejemplos de Producción 8, 9, y 10, con la poliolefina (II-1) o (II-2) y el reblandecedor de goma (III).

Las composiciones elastoméricas termoplásticas obtenidas en los Ejemplos Comparativos 12, 14 y 16 tienen cada una un mayor módulo de compresión a 120°C y menor recuperación a la deformación a elevadas temperaturas que las composiciones elastoméricas termoplásticas de los Ejemplos 22 a 28. Las composiciones elastoméricas termoplásticas en cuestión usan el agente de reticulación (IVa-2) (peróxido orgánico) que no pueden reticular el grupo funcional

(grupo hidroxilo) del bloque polimérico (A), aunque comprenden cualquier copolímero de bloques de adición (I_0 -8b), (I_0 -9b) y (I_0 -10b) que tienen cada uno un grupo funcional en el bloque polimérico (A) y que se obtienen en los Ejemplos de Producción 8, 9, y 10, con la poliolefina (II-1) o (II-2), el reblandecedor de goma (III), y el agente de reticulación.

La Tabla 10 muestra que las composiciones obtenidas en los Ejemplos de Referencia Comparativos 5 y 6 que usan el copolímero de bloques de adición (13) que no tiene ni unidad estructural derivada de (alquil C_1 - C_8)estireno (a) ni grupo funcional (b) tienen una fracción de gel de cero y no se reticulan, aunque están tratadas dinámicamente en condiciones de fusión usando el agente de reticulación (IVb-4) (poliisocianato), y que la composición obtenida en el Ejemplo de Referencia Comparativo 7 tiene una fracción de gel de cero y no se reticula, ya que la composición usa el copolímero de bloques de adición (13) que no tiene ni unidad estructural derivada de (alquil C_1 - C_8)estireno (a) ni grupo funcional (b) y se funde y amasa con el reblandecedor de goma (III) solo sin el uso de un agente de reticulación.

En contraste, las composiciones obtenidas en el Ejemplo 22, los Ejemplos de Referencias 4 y 5 tienen, cada una, una elevada fracción de gel, ya que se obtienen añadiendo el agente de reticulación (IVb-4) (poliisocianato) al copolímero de bloques de adición (I_0 -8b) que tiene un grupo hidroxilo en el bloque polimérico (A) y amasando la mezcla resultante en condiciones de fusión.

Estos resultados muestran que un copolímero de bloques de adición (I_0) que tiene un grupo funcional en su bloque polimérico (A) puede reticularse en el bloque polimérico (A) que constituye un segmento duro por calentamiento dinámico en condiciones de fusión con la adición de un agente de reticulación que reacciona con el grupo funcional.

El gráfico de la Fig. 1 muestra que la composición elastomérica termoplástica obtenida en el Ejemplo de Referencia Comparativo 7 no se reticula y por tanto tiene un módulo de almacenamiento significativamente disminuido a temperaturas de 80°C o mayores, y que la composición elastomérica termoplástica obtenida en el Ejemplo de Referencia 5 se reticula en el bloque polimérico (A) que constituye un segmento duro del copolímero de bloques de adición (I) y de este modo muestra una disminución trivial en el módulo de almacenamiento incluso a elevadas temperaturas de 80°C o mayores y puede mantener su elevado módulo.

Las composiciones elastoméricas termoplásticas de la presente invención tienen excelente recuperación a la deformación y moldeabilidad satisfactoria, son flexibles, y tienen propiedades de goma satisfactorias. Se pueden usar de manera muy eficaz en partes de automóviles, aplicaciones de ingeniería y construcción civil, partes de electrodomésticos, artículos deportivos, artículos diversos, artículos de papelería, diversos artículos moldeados diferentes, y otras aplicaciones de amplia gama.

Las composiciones elastoméricas termoplásticas de la presente invención pueden producirse de forma muy fácil y sin problemas por el método de la presente invención, comprendiendo dicho método las etapas de mezclar un copolímero de bloques de adición (I_0) y/o un producto hidrogenado del mismo con una poliolefina (II) y cuando sea necesario un reblandecedor de goma (III) en proporciones específicas, mezclar la mezcla con un agente de reticulación (IV), y someter la mezcla resultante a vulcanización dinámica en condiciones de fusión, comprendiendo dicho copolímero de bloques de adición (I_0) al menos un bloque polimérico (A) que tiene unidades de compuesto de vinilo aromático y al menos un bloque polimérico (B) que tiene unidades de compuesto de dieno conjugado y tiene una unidad estructural derivada de (alquil C_1 - C_8)estireno (a) en el bloque polimérico (A).

REIVINDICACIONES

1. Una composición elastomérica termoplástica que comprende:

100 partes en peso de al menos un copolímero de bloques de adición (I) seleccionado entre copolímeros de bloques y productos hidrogenados de los mismos, teniendo cada copolímero de bloques al menos un bloque polimérico (A) que comprende unidades de compuesto de vinilo aromático, y al menos un bloque polimérico (B) que comprende unidades de compuesto de dieno conjugado, y estando reticulados los copolímeros de bloques de adición al menos en el bloque polimérico (A);

de 10 a 300 partes en peso de una poliolefina (II); y

de 0 a 300 partes en peso de un reblandecedor de goma (III), donde el copolímero de bloques de adición (I) tiene una unidad estructural derivada de alquilestireno (a) en el bloque polimérico (A) en una cantidad del 10% en peso o más en base al peso total del bloque polimérico (A), teniendo dicha unidad estructural derivada de alquilestireno (a) al menos un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono y que está combinado con su anillo benceno, y donde el copolímero de bloques de adición (I) está reticulado al menos en el bloque polimérico (A) a través de la unidad estructural derivada de alquilestireno (a), y donde la composición elastomérica termoplástica tiene una estructura morfológica en la que al menos la poliolefina (II) constituye una fase continua.

2. La composición elastomérica termoplástica de acuerdo con la reivindicación 1, donde la unidad estructural derivada de alquilestireno (a) es una unidad de p-alquilestireno que contiene de 1 a 8 átomos de carbono en su grupo alquilo en el bloque polimérico (A) del copolímero de bloques de adición (I).

3. La composición elastomérica termoplástica de acuerdo con la reivindicación 2, donde la unidad estructural derivada de alquilestireno (a) es un p-metilestireno.

4. Un proceso para producir la composición elastomérica termoplástica de la reivindicación 1, comprendiendo el proceso la etapa de vulcanización dinámica de una mezcla en condiciones de fusión, comprendiendo la mezcla:

100 partes en peso de al menos un copolímero de bloques de adición (I_0) seleccionado entre copolímeros de bloques y productos hidrogenados de los mismos, teniendo cada copolímero de bloques al menos un bloque polimérico (A) que comprende unidades de compuesto de vinilo aromático; y al menos un bloque polimérico (B) que comprende unidades de compuesto de dieno conjugado, teniendo el bloque polimérico (A) una unidad estructural derivada de alquilestireno (a), teniendo la unidad estructural derivada de alquilestireno (a) al menos un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono y que está combinado con su anillo benceno;

de 10 a 300 partes en peso de una poliolefina (II);

de 0 a 300 partes en peso de un reblandecedor de goma (III); y

de 0,01 a 20 partes en peso de un agente de reticulación (IV) donde el copolímero de bloques de adición (I_0) comprende la unidad estructural derivada de alquilestireno (a) en el bloque polimérico (A) en una cantidad del 10% en peso o más en base al peso total del bloque polimérico (A), teniendo dicha unidad estructural derivada de alquilestireno (a) al menos un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono y que está combinado con su anillo benceno.

5. El proceso para producir la composición elastomérica termoplástica de acuerdo con la reivindicación 4, donde el agente de reticulación (IV) es al menos un compuesto seleccionado entre compuestos bismaleimida y peróxidos orgánicos.

6. El proceso para producir la composición elastomérica termoplástica de acuerdo con la reivindicación 4, donde la unidad estructural derivada de alquilestireno (a) es una unidad de p-alquilestireno que contiene de 1 a 8 átomos de carbono en su grupo alquilo en el bloque polimérico (A) del copolímero de bloques de adición (I_0).

7. El proceso para producir la composición elastomérica termoplástica de acuerdo con la reivindicación 4, donde la unidad estructural derivada de alquilestireno (a) es una unidad de p-metilestireno en el bloque polimérico (A) del copolímero de bloques de adición (I_0).

8. Un artículo moldeado que comprende la composición elastomérica termoplástica de la reivindicación 1.

9. Un copolímero de bloques o su producto hidrogenado, teniendo el copolímero de bloques (I) al menos un bloque polimérico (A) que comprende unidades de compuesto de vinilo aromático; y al menos un bloque polimérico (B) que comprende unidades de compuesto de dieno conjugado, donde el copolímero de bloques está reticulado al menos en el bloque polimérico (A), donde el copolímero de bloques de adición (I) tiene una unidad estructural derivada de alquilestireno (a) en el bloque polimérico (A) en una cantidad del 10% en peso o más en base al peso total del bloque polimérico (A), teniendo dicha unidad estructural derivada de alquilestireno (a) al menos un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono y que está combinado con su anillo benceno, y donde el copolímero de bloques de adición (I) está reticulado al menos en el bloque polimérico (A) a través de la unidad estructural derivada de alquilestireno (a).

Fig. 1

