

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 045**

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

C09J 153/02 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2017 PCT/JP2017/001233**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.07.2017 WO17126469**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2017 E 17741347 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2024 EP 3406643**

54 Título: **Copolímero hidrogenado, composición, y artículo moldeado**

30 Prioridad:

19.01.2016 JP 2016008245

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.10.2024

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1-1-2 Yurakucho Chiyoda-ku
Tokyo 100-0006, JP**

72 Inventor/es:

**KAMEI, YUTA;
HOSHINA, TOSHIKAZU;
KUSANOSE, YASUHIRO y
FUJIWARA, MASAHIRO**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 983 045 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímero hidrogenado, composición, y artículo moldeado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un copolímero hidrogenado, a una composición que contiene el copolímero hidrogenado, a un artículo moldeado y a una película de protección superficial.

10 **Antecedentes de la técnica**

Los copolímeros que comprenden un monómero de compuesto aromático de vinilo y un monómero de dieno conjugado, que presentan elasticidad comparable a la del caucho natural y a la del caucho sintético a temperatura normal, incluso cuando se vulcanizan, y presentan además una procesabilidad comparable a la de una resina termoplástica a temperaturas elevadas, se usan ampliamente en campos tales como calzado, modificación de plástico, modificación de asfalto, y materiales adhesivos viscosos, productos para el hogar, materiales de envasado para electrodomésticos y piezas industriales, juguetes, y similares.

Los productos hidrogenados del copolímero de bloques, que presenta una excelente resistencia a la intemperie y al calor, se usan ampliamente asimismo en piezas de automóviles y en dispositivos médicos, además de en los campos de aplicación mencionados anteriormente.

Por otra parte, en años recientes se han generalizado los teléfonos inteligentes, las tabletas, y los televisores de pantalla delgada. A fin de evitar manchas y rayaduras durante el procesamiento y transporte de películas ópticas y láminas de resina ópticas que constituyen estos dispositivos, se usan frecuentemente películas de protección superficial.

Las películas de protección superficial se usan para proteger las superficies de láminas de resina sintética y láminas de acero inoxidable para materiales de construcción, láminas de aluminio, madera contrachapada decorativa, láminas de acero, placas de vidrio, muebles, accesorios, electrodomésticos, instrumentos de precisión, automóviles, láminas de prismas usadas en aplicaciones ópticas, y similares, de rayaduras, suciedad y manchas.

La película de protección superficial está configurada para incluir una capa pegajosa formada sobre un soporte predeterminado, y se han propuesto convencionalmente de diversas formas adhesivos pegajosos que constituyen tal capa pegajosa.

Convencionalmente, los adhesivos pegajosos acrílicos, y los adhesivos pegajosos a base de caucho que contienen principalmente cauchos tales como caucho natural y poliisobutileno, se usan principalmente como adhesivos pegajosos para la capa pegajosa de tal película de protección superficial.

Como métodos para aplicar tal adhesivo pegajoso a una película de soporte predeterminada, se usan métodos que implican aplicar, con un rodillo, pulverizador, o similar, una disolución adhesiva pegajosa en la que se disuelve un adhesivo pegajoso en un disolvente. Aunque tales métodos son capaces de formar uniformemente y de manera delgada la capa adhesiva pegajosa, y de este modo son ventajosos, los métodos presentan el problema de que la utilización de un disolvente no resulta preferida desde el punto de vista de la contaminación del aire, el fuego, la seguridad y la salud durante la producción, la economía, etc.

Por tal razón, recientemente se han utilizado de manera adecuada películas de coextrusión que incluyen de manera integral una capa de sustrato realizada a partir de una resina de poliolefina y una capa de adhesivo pegajoso que contiene un elastómero de estireno hidrogenado o un elastómero olefínico.

Recientemente se han diversificado los adherentes de tales películas de protección superficial. Algunos adherentes presentan una superficie plana, y otros adherentes presentan irregularidades complejas en su superficie. Los ejemplos de adherentes que presentan irregularidades en su superficie incluyen láminas de prisma usadas como elementos ópticos y similares. A fin de presentar una buena resistencia de pegajosidad durante el uso a tales adherentes que presentan irregularidades en su superficie, es necesario mejorar la resistencia de la capa pegajosa que constituye la película de protección superficial de manera que se logre una resistencia de pegajosidad suficiente incluso con un área de contacto pequeña, y se han propuesto convencionalmente diversos materiales que constituyen la capa de adhesivo pegajoso.

Por ejemplo, la bibliografía 1 de patente describe un copolímero hidrogenado configurado para contener: por lo menos uno de un bloque de polímero A que comprende una unidad de monómero aromático de vinilo, o un bloque de polímero hidrogenado C que comprende una unidad de monómero de dieno conjugado y que presenta una cantidad específica de enlaces de vinilo; y contiene por lo menos un bloque de copolímero aleatorio hidrogenado B que comprende una unidad de monómero aromático de vinilo y una unidad de monómero de dieno conjugado y que presenta una cantidad específica de enlaces de vinilo.

Listado de referencias

Bibliografía de patente

5 Bibliografía 1 de patente: patente japonesa abierta al público nº 2005-126485

10 El documento EP 1449856 A1 describe un copolímero hidrogenado obtenido hidrogenando un copolímero que comprende unidades de monómero de dieno conjugado y unidades de monómero aromático de vinilo, que presenta por lo menos un bloque de polímero de unidades de monómero aromático de vinilo, en el que el contenido de unidades de monómero aromático de vinilo es de 60 % en peso a 90 % en peso.

Sumario de la invención

15 Problema técnico

Es poco probable que el copolímero hidrogenado descrito en la bibliografía 1 de patente sufra un cambio con el tiempo en su resistencia de pegajosidad y que se ensucie con un residuo adhesivo. Al mismo tiempo, cuando se usa prácticamente como un material adhesivo pegajoso de películas de protección para productos ópticos, el copolímero hidrogenado presenta el problema de su mala manipulabilidad.

20 Específicamente, cuando una película de protección en forma enrollada se une a la superficie de un producto, las superficies pegajosas se pueden adherir entre sí. Si estas superficies se despegan para su uso, existe el problema de que las superficies se fracturan y quedan inutilizables.

25 Cuando las películas de protección superficial que presentan un área mayor que la de un producto se unen a las superficies superior e inferior del producto, porciones excesivas de las películas de protección superficial unidas a las superficies superior e inferior se adhieren entre sí, y de este modo, existe el problema de mala manipulabilidad cuando una porción o la totalidad de las películas se despega completamente para la inspección o el montaje del producto acabado.

30 A fin de evitar que se produzcan los problemas descritos anteriormente, es necesaria una fácil capacidad de pelado entre las superficies pegajosas.

35 A partir de los problemas mencionados anteriormente de la técnica anterior, un objetivo de la presente invención es proporcionar un copolímero hidrogenado que proporciona una excelente y fácil capacidad de pelado entre superficies pegajosas cuando se utiliza como un material adhesivo pegajoso, una composición que contiene el copolímero hidrogenado, y un artículo moldeado.

40 Solución al problema

Para resolver los problemas anteriores de la técnica anterior, los inventores han llevado a cabo una investigación diligente y, como resultado, han descubierto que un copolímero hidrogenado que presenta una estructura específica resuelve eficazmente los problemas anteriores, logrando la presente invención.

45 Es decir, la presente invención es como se expone en el conjunto de reivindicaciones adjunto.

Efecto ventajoso de la invención

50 Según la presente invención, se puede proporcionar un copolímero hidrogenado que proporciona una excelente y fácil capacidad de pelado entre superficies pegajosas, una composición que contiene el copolímero hidrogenado, y un artículo moldeado.

Descripción de la forma de realización

55 En la presente memoria en adelante, a continuación se describirá con detalle una forma de realización para poner en práctica la presente invención (en la presente memoria en adelante denominada "la presente forma de realización"), pero la presente invención no está limitada a la siguiente forma de realización, y se puede llevar a cabo después de realizar diversas modificaciones dentro del alcance de la presente invención.

60 [Copolímero hidrogenado]

65 El copolímero hidrogenado de la presente forma de realización comprende un bloque de copolímero A que comprende una unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo y una unidad de monómero de dieno conjugado,

en el que un pico de $\tan\delta$, obtenido por medición de viscoelasticidad dinámica (1 Hz), está en el intervalo de -40 °C a 20 °C,

el valor del pico de $\tan\delta$ es 0.8 o más, y

la anchura de valor medio del pico de $\tan\delta$ es 22 °C o menos.

Es necesario que las películas de protección superficial se despeguen fácilmente sin el fallo de las superficies pegajosas si las superficies pegajosas se adhieren entre sí. El copolímero hidrogenado de la presente forma de realización, cuando se utiliza como un material adhesivo pegajoso, presenta la propiedad de una excelente y fácil capacidad de pelado entre superficies pegajosas al presentar la estructura descrita anteriormente.

En la presente forma de realización, cada unidad monomérica que constituye el copolímero de bloques se nombra después del monómero del que deriva la unidad monomérica.

Por ejemplo, la "unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo" significa una unidad constitucional de un polímero producido como resultado de polimerizar un monómero aromático de vinilo, y presenta una estructura molecular en la que dos átomos de carbono de un grupo etileno sustituido derivado de un grupo vinilo sustituido sirven como sitios de enlace.

Además, la "unidad de monómero de dieno conjugado" significa una unidad constitucional de un polímero producido como resultado de polimerizar un monómero de dieno conjugado, y presenta una estructura molecular en la que dos átomos de carbono de una olefina derivada del monómero de dieno conjugado sirven como sitios de enlace.

El copolímero hidrogenado de la presente forma de realización comprende un bloque de copolímero A que comprende una unidad de monómero aromático de vinilo y una unidad de monómero de dieno conjugado (en la presente memoria en adelante, se puede denominar bloque de copolímero A o bloque A).

Los ejemplos del "monómero de compuesto aromático de vinilo" que constituye la "unidad de monómero aromático de vinilo" en el copolímero hidrogenado de la presente forma de realización incluyen, pero no se limitan a, compuestos aromático de vinilos tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno, 1,1-difeniletileno, N,N-dimetil-p-aminoetilestireno, y N,N-dietyl-p-aminoetilestireno.

De éstos, se prefieren estireno, α -metilestireno y 4-metilestireno desde el punto de vista de la disponibilidad y productividad. De éstos, se prefiere particularmente el estireno.

Sólo uno de ellos se puede utilizar de manera individual, y dos o más de ellos se pueden usar en combinación.

El "monómero de dieno conjugado" que constituye la "unidad de monómero de dieno conjugado" en el copolímero hidrogenado de la presente forma de realización es una diolefina que presenta un par de dobles enlaces conjugados, y sus ejemplos incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, y farneseno.

Los ejemplos de diolefinas particularmente habituales incluyen 1,3-butadieno e isopreno, que se prefieren.

Sólo uno de ellos se puede usar de manera individual, y dos o más de ellos se pueden usar en combinación.

El contenido de la unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo en el copolímero hidrogenado de la presente forma de realización está en el intervalo de 15 a 40 % en masa.

Cuando el contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo es 50 % en masa o menos, mejoran la adhesión y la pegajosidad.

Cuando el contenido es 10 % en masa o más, se puede suprimir el aumento de la pegajosidad, existe una tendencia a que sea improbable que se produzca un residuo adhesivo y una marca de parada, la capacidad de pelado fácil entre superficies pegajosas se vuelve buena, por lo tanto resulta preferido tal contenido.

El contenido de la unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo en el copolímero hidrogenado de la presente forma de realización se puede medir por el método descrito en los ejemplos posteriormente. El contenido de la unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo es casi idéntico antes y después de la hidrogenación, y por lo tanto se puede confiar en el contenido de compuesto aromático de vinilo en el copolímero antes de la hidrogenación.

El contenido de la unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo en el copolímero hidrogenado se puede controlar dentro del intervalo numérico predeterminado ajustando la cantidad del monómero de compuesto

aromático de vinilo añadida en la etapa de polimerización.

5 La "marca de parada" es una marca lineal dejada sobre un adherente por la deformación y rotura de la capa pegajosa que se producen debido a la concentración de tensión en la interfaz de pelado, concentración de tensión la cual está provocada por el efecto de palanca generado al doblar la película de protección superficial, en el caso en el que la película de protección superficial se desprege del adherente y se detiene el pelado, o se cambia la velocidad del pelado antes de que se desprege la película por completo.

10 El copolímero hidrogenado de la presente forma de realización puede presentar un bloque de polímero que comprende una unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo como componente principal (bloque de polímero de compuesto aromático de vinilo). En la presente memoria, la frase "que comprende como componente principal" significa que una unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo está contenida en una cantidad de 60 % en masa o más, y preferentemente en una cantidad de 70 % en masa o más en un bloque de polímero.

15 El copolímero hidrogenado asimismo puede presentar un bloque de polímero que comprende una unidad de monómero de dieno conjugado como componente principal (bloque de polímero de dieno conjugado). En la presente memoria, la frase "que comprende como componente principal" significa que una unidad de monómero de dieno conjugado está contenida en una cantidad de 96 % en masa o más, y preferentemente en una cantidad de 99 % en masa o más en un bloque de polímero.

20 El contenido del bloque de polímero de compuesto aromático de vinilo en el copolímero hidrogenado de la presente forma de realización está preferentemente en el intervalo de 3 a 40 % en masa, más preferentemente en el intervalo de 5 a 35 % en masa, y todavía más preferentemente en el intervalo de 7 a 30 % en masa.

25 Asimismo es necesario que la película de protección superficial no contamine la superficie del adherente, es decir, una porción de la capa pegajosa, o compuestos de bajo peso molecular tales como antioxidantes o polvos (lubricantes externos), que están contenidos en la capa pegajosa, cuando se desprege la película de protección superficial, no migran a la superficie del adherente. Cuando el contenido del bloque de polímero de compuesto aromático de vinilo en el copolímero hidrogenado es 40 % en masa o menos, la adhesión resulta buena. Por el contrario, cuando el contenido es 3 % en masa o más, existe una tendencia a que no aumente excesivamente la resistencia de pegajosidad, de que se supriman el moldeo defectuoso y el aumento de pegajosidad causados por la fusión entre pélets que comprenden el copolímero hidrogenado, un residuo adhesivo, y la aparición de una marca de parada, y de que la fácil capacidad de pelado entre las superficies pegajosas sea buena.

35 El contenido del bloque de polímero de compuesto aromático de vinilo en el copolímero hidrogenado se obtiene dividiendo el peso del bloque de polímero de compuesto aromático de vinilo, obtenido descomponiendo oxidativamente el copolímero antes de la hidrogenación mediante hidróperóxido de terc-butilo usando tetróxido de osmio como catalizador, entre el peso del copolímero antes de la hidrogenación (el método descrito en I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)). En la presente memoria en adelante, asimismo denominado "el método de oxidación con tetróxido de osmio").

Sin embargo, los polímeros de compuesto aromático de vinilo que presentan un grado promedio de polimerización de 30 o menos se eliminan en los procedimientos de la descomposición oxidativa y la medición del peso.

45 En el copolímero hidrogenado de la presente forma de realización, la relación en masa de la unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo a la unidad de monómero de dieno conjugado contenida en el bloque de copolímero A de la unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo y la unidad de monómero de dieno conjugado está preferentemente en el intervalo de unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo/unidad de monómero de dieno conjugado = 5/95 a 40/60, más preferentemente en el intervalo de 7/93 a 37/63, y todavía más preferentemente en el intervalo de 10/90 a 35/65.

50 Cuando la relación en masa de la unidad de polímero de compuesto aromático de vinilo a la unidad de monómero de dieno conjugado en el bloque de copolímero A está dentro del intervalo de unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo/unidad de monómero de dieno conjugado = 5/95 a 40/60, se suprime el aumento de la pegajosidad, se puede mantener una elevada resistencia de pegajosidad, y la fácil capacidad de pelado entre superficies pegajosas resulta buena.

55 El bloque de copolímero A puede contener la unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo y la unidad de monómero de dieno conjugado de manera aleatoria o de manera progresiva.

60 La relación en masa de la unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo a la unidad de monómero de dieno conjugado contenida en el bloque de copolímero A se puede controlar ajustando la cantidad de los monómeros añadida en la etapa de producción del copolímero hidrogenado.

65 La cantidad de enlaces de vinilo de la unidad de monómero de dieno conjugado antes de la hidrogenación en el copolímero hidrogenado de la presente forma de realización es preferentemente 50 % o más, más preferentemente

55 % o más, y todavía más preferentemente 60 % o más.

Aunque el límite superior de la cantidad de enlaces de vinilo no está particularmente limitado, la cantidad es preferentemente 95 % o menos, más preferentemente 90 % o menos, y todavía más preferentemente 85 % o menos.

La cantidad de enlaces de vinilo de la unidad de monómero de dieno conjugado antes de la hidrogenación significa la proporción (%) de unidades de monómero de dieno conjugado incorporadas como enlaces 1,2 y enlaces 3,4 entre unidades de monómero de dieno conjugado incorporadas como enlaces 1,2, enlaces 3,4, y enlaces 1,4 en el copolímero de bloques.

Cuando la cantidad de enlaces de vinilo de la unidad de monómero de dieno conjugado antes de la hidrogenación en el copolímero hidrogenado es 50 % o más, el polímero presenta una excelente adhesión, y puede presentar una pegajosidad prácticamente efectiva.

La cantidad de enlaces de vinilo antes de la hidrogenación en el copolímero hidrogenado se puede controlar usando una base de Lewis, por ejemplo un compuesto tal como un éter y una amina como agente vinilante, y ajustando su cantidad de uso y la temperatura de polimerización, o similares, y se puede medir mediante análisis de espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) o similar. Específicamente, la cantidad de enlaces de vinilo se puede medir por el método descrito en los ejemplos a continuación.

En el copolímero hidrogenado de la presente forma de realización, el grado de hidrogenación de dobles enlaces sobre la base de la unidad de monómero de dieno conjugado en el copolímero hidrogenado es preferentemente 85 % o más, más preferentemente 88 % o más, y todavía más preferentemente 90 % o más.

Cuando el grado de hidrogenación es 85 % o más, se puede suprimir el aumento de pegajosidad, la fácil capacidad de pelado entre superficies pegajosas deviene buena, asimismo se puede suprimir la degradación en el moldeo, y se puede suprimir la gelificación.

El grado de hidrogenación se puede controlar ajustando la cantidad de catalizador y la cantidad de hidrógeno que se va a alimentar durante la hidrogenación, por ejemplo. La velocidad de hidrogenación se puede controlar ajustando la cantidad de catalizador, la cantidad de hidrógeno que se va a alimentar, la presión y temperatura y similares durante la hidrogenación, por ejemplo.

El grado de hidrogenación se puede medir por el método descrito en los ejemplos a continuación.

Aunque la estructura del copolímero hidrogenado de la presente forma de realización no está particularmente limitada, sus ejemplos incluyen los que presentan una estructura representada mediante las fórmulas siguientes.

A, (B-A)_n, B-(A-B)_n, A-(B-A)_n, [(A-B)_n]_m-X, [(B-A)_n]_m-X, [(A-B)_n-A]_m-X, [(B-A)_n-B]_m-X, (A-B)_n-X-(B)_p, (C-A)_n, C-(A-C)_n, A-(C-A)_n, [(C-A)_n]_m-X, [(A-C)_n-A]_m-X, [(C-A)_n-C]_m-X, C-(A-B)_n, C-(B-A)_n, C-(B-A-B)_n, C-(A-B-A)_n, B-C-(A-B)_n, B-C-(B-A)_n, B-C-(A-B)_n-C, [(B-A-C)_n]_m-X, [B-(A-C)_n]_m-X, [(B-A)_n-C]_m-X, [(B-A-B)_n-C]_m-X, [(A-B-A)_n-C]_m-X, [(C-A-B)_n]_m-X, [C-(A-B)_n]_m-X, [C-(B-A-B)_n]_m-X, [C-(A-B-A)_n]_m-X,

en las que A es un copolímero de una unidad de monómero de dieno conjugado y una unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo, o un bloque de copolímero de una unidad de monómero de dieno conjugado y una unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo (bloque A), B es un bloque de polímero de compuesto aromático de vinilo (bloque B), y C es un bloque de polímero de dieno conjugado (bloque C).

No se requiere necesariamente que el límite entre los bloques sea claramente distinguible.

m es un número entero de 2 o mayor, y preferentemente un número entero de 2 a 10, y n y p son cada uno un número entero de 1 o mayor, y preferentemente un número entero de 1 a 10.

X representa un resto de un agente de acoplamiento, o un resto iniciador polifuncional.

En las fórmulas generales, los hidrocarburos aromático de vinilos en el bloque de copolímero A pueden estar distribuidos uniformemente, o pueden estar distribuidos de manera progresiva. El copolímero o el bloque de copolímero A puede tener una pluralidad de porciones en las que el compuesto aromático de vinilo está distribuido de manera uniforme, o una pluralidad de porciones en las que el compuesto aromático de vinilo está distribuido de manera progresiva. El bloque de copolímero A puede presentar una pluralidad de segmentos que presentan diferentes contenidos del compuesto aromático de vinilo. Cuando existe una pluralidad de bloques A y una pluralidad de bloques B en el copolímero, sus estructuras tales como los pesos moleculares y las composiciones pueden ser las mismas o diferentes.

Las estructuras de las cadenas poliméricas enlazadas a X pueden ser iguales o diferentes.

5 La estructura del copolímero hidrogenado de la presente forma de realización es particularmente de manera preferida $B-(A-B)_n$, $(B-A)_n$, $[(B-A)_n]_m-X$, o $C-(B-A-B)_n$. Con estas estructuras, existe la tendencia de que se supriman el moldeo defectuoso y el aumento de la pegajosidad causados por la fusión entre pélets que comprenden el copolímero hidrogenado, un resto adhesivo, y la aparición de una marca de parada.

10 El copolímero hidrogenado de la presente forma de realización presenta un peso molecular medio ponderal (M_w) (en la presente memoria en adelante, asimismo denominado " M_w ") preferentemente en el intervalo de 50,000 a 200,000, más preferentemente en el intervalo de 70,000 a 190,000, y todavía más preferentemente en el intervalo de 90,000 a 180,000.

15 Cuando el M_w es 50,000 o más, la capacidad de fabricación es excelente, se suprimen el residuo adhesivo y la aparición de una marca de parada, y la fácil capacidad de pelado entre superficies pegajosas deviene buena. Por el contrario, cuando el M_w es 200,000 o menos, la adhesión y la pegajosidad son excelentes.

20 El peso molecular medio ponderal (M_w) del copolímero hidrogenado es un peso molecular medio ponderal (M_w) calculado a partir de los pesos moleculares de picos de un cromatógrafo obtenido por medición por cromatografía de permeación en gel (en la presente memoria en adelante, asimismo denominada "GPC"), sobre la base de una curva de calibración obtenida por medición en poliestireno patrón comercialmente disponible (formada por el peso molecular pico de poliestireno patrón).

25 El índice de fluidez ("melt flow rate") (en la presente memoria en adelante, asimismo denominado "MFR", según ISO 1133) del copolímero hidrogenado en la presente forma de realización está preferentemente en el intervalo de 1 a 50 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 3 a 45 g/10 min, incluso más preferentemente en el intervalo de 5 a 40 g/10 min, y todavía incluso más preferentemente en el intervalo de 5 a 20 g/10 min, a una temperatura de 230 °C bajo una carga de 2.16 kg.

30 Cuando el índice de fluidez es 50 g/10 min o menos, la resistencia de pegajosidad no aumenta excesivamente, se suprimen el moldeo defectuoso y el aumento de pegajosidad causados por la fusión entre pélets que comprenden el copolímero hidrogenado, el residuo adhesivo, y la aparición de una marca de parada, y la fácil capacidad de pelado entre superficies pegajosas deviene mejor. Por el contrario, cuando el índice de fluidez es 1 g/10 min o más, la capacidad de fabricación es excelente, y la adhesión y la resistencia de pegajosidad devienen buenas.

35 El índice de fluidez del copolímero hidrogenado se puede controlar ajustando las condiciones de polimerización tales como la cantidad de monómero añadida, el tiempo de polimerización, la temperatura, y el iniciador de la polimerización, y se puede medir por un método descrito en los ejemplos descritos a continuación.

40 El copolímero hidrogenado de la presente forma de realización presenta un pico de $\tan\delta$, que se obtiene sometiendo el polímero hidrogenado a medición de viscoelasticidad dinámica (1 Hz), en el intervalo de -40 °C a 20 °C, el valor del pico de $\tan\delta$ de 0.8 o más, y la anchura de valor medio del pico de $\tan\delta$ de 22 °C o menos.

El pico de $\tan\delta$ está preferentemente en el intervalo de -35 °C a 15 °C, y más preferentemente en el intervalo de -30 °C a 10 °C.

45 Cuando el pico de $\tan\delta$ está en el intervalo de 20 °C o menos, la adhesión y la resistencia de la pegajosidad son excelentes.

50 Por el contrario, cuando el pico de $\tan\delta$ es -40 °C o más, existe la tendencia de que la fácil capacidad de pelado entre superficies pegajosas resulte buena, y se supriman el aumento de la pegajosidad, un residuo adhesivo, y la aparición de una marca de parada.

El valor del pico de $\tan\delta$ es preferentemente 1.0 o más, y más preferentemente 1,2 o más. Aunque el límite superior del valor del pico de $\tan\delta$ no está particularmente limitado, el valor es preferentemente 3.0 o menos.

55 Cuando el valor del pico de $\tan\delta$ es 0.8 o más, la fácil capacidad de pelado entre superficies pegajosas deviene buena, se pueden suprimir el aumento de pegajosidad, el residuo adhesivo, y la aparición de una marca de parada, y la resistencia de pegajosidad deviene buena.

60 La anchura de valor medio del pico de $\tan\delta$ es preferentemente 20 °C o menos, y más preferentemente 18 °C o menos. Aunque el límite inferior de la anchura de valor medio del pico de $\tan\delta$ no está particularmente limitado, el valor medio es preferentemente 8 °C o más. Cuando la anchura de valor medio del pico de $\tan\delta$ es 22 °C o menos, la fácil capacidad de pelado entre superficies pegajosas deviene buena, se pueden suprimir el aumento de pegajosidad, el residuo adhesivo, y la aparición de una marca de parada.

65 La temperatura del pico de $\tan\delta$ se puede controlar ajustando el contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo en el bloque de copolímero A, la cantidad de enlaces de vinilo antes de la hidrogenación, y el grado de

hidrogenación.

El contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo en el bloque de copolímero A se puede controlar ajustando la cantidad del monómero añadida en la etapa de producción para el copolímero hidrogenado.

Cuando la cantidad de la unidad de monómero aromático de vinilo en el bloque de copolímero A aumenta, la temperatura del pico de $\tan\delta$ tiende a aumentar, y cuando la cantidad disminuye, la temperatura tiende a disminuir.

La cantidad de enlaces de vinilo antes de la hidrogenación se puede controlar usando una base de Lewis, por ejemplo un agente vinilante tal como un éter y una amina, y ajustando su cantidad de uso y la temperatura de polimerización.

Cuando la cantidad de enlaces de vinilo antes de la hidrogenación es 50 % o más, la temperatura del pico de $\tan\delta$ tiende a aumentar a medida que aumenta la cantidad de enlaces de vinilo antes de la hidrogenación, y la temperatura tiende a disminuir a medida que disminuye la cantidad.

El grado de hidrogenación se puede controlar ajustando la cantidad del catalizador y la cantidad de hidrógeno a alimentar durante la hidrogenación, por ejemplo. Cuando aumenta el grado de hidrogenación, la temperatura del pico de $\tan\delta$ tiende a disminuir, y cuando disminuye el grado, la temperatura tiende a aumentar.

El valor del pico de $\tan\delta$ y la anchura de valor medio se pueden controlar dentro del intervalo descrito anteriormente ajustando la temperatura cuando el bloque de copolímero A se polimeriza. Cuando la temperatura de polimerización se ajusta a lo alto, el valor del pico de $\tan\delta$ tiende a aumentar. La anchura de valor medio tiende a ser más estrecha ajustando la temperatura de polimerización a lo alto y controlando la temperatura de polimerización dentro del intervalo descrito a continuación.

[Método para producir copolímero hidrogenado]

El copolímero hidrogenado de la presente forma de realización se puede producir llevando a cabo la polimerización en un disolvente orgánico, por ejemplo con un compuesto de metal alcalino orgánico como iniciador de la polimerización, para obtener un copolímero, y sometiendo después el copolímero a hidrogenación.

La forma de polimerización puede ser polimerización discontinua o polimerización continua, o puede ser una combinación de las mismas. Desde el punto de vista de obtener un copolímero que presente una distribución estrecha de pesos moleculares, se prefiere un método de polimerización discontinua.

La temperatura de polimerización es generalmente 0 a 150 °C, preferentemente 20 a 120 °C, más preferentemente 40 a 100 °C, y todavía más preferentemente 40 a 80 °C.

La temperatura para la polimerización del bloque de copolímero A que comprende una unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo y una unidad de monómero de dieno conjugado es preferentemente 40 a 70 °C, y más preferentemente 50 a 65 °C, desde el punto de vista de aleatorizar uniformemente la unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo y la unidad de monómero de dieno conjugado en el bloque de copolímero A, controlando la cantidad de enlaces de vinilo de cada bloque de polímero que constituye el copolímero dentro del intervalo descrito anteriormente, y controlando el intervalo de temperatura en el que está ubicado el pico de $\tan\delta$, el valor del pico de $\tan\delta$, y la anchura de valor medio.

Desde el punto de vista de aleatorizar uniformemente la unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo y la unidad de monómero de dieno conjugado en el bloque de copolímero A, igualar la cantidad de vinilo de los bloques poliméricos que constituyen el copolímero, y controlar la anchura de valor medio del pico de $\tan\delta$, la diferencia de temperatura entre las temperaturas de polimerización cuando se forma el bloque de copolímero A es preferentemente 20 °C o menos, más preferentemente 15 °C o menos, y todavía más preferentemente 10 °C o menos. La "diferencia de temperatura entre las temperaturas de polimerización" significa la diferencia entre el valor más alto y el valor más bajo de la temperatura de polimerización cuando se forma el bloque de copolímero A.

El tiempo de polimerización depende del polímero buscado, y está habitualmente dentro de 24 horas, y preferentemente 0.1 a 10 horas. Desde el punto de vista de obtener un copolímero de bloques que presenta una distribución estrecha de pesos moleculares y una resistencia elevada, el tiempo de polimerización es más preferentemente 0.5 a 3 horas.

La atmósfera del sistema de polimerización, que no está particularmente limitada, sólo se requiere que esté en un intervalo de presiones suficiente que mantenga el nitrógeno y el disolvente en una fase líquida.

El sistema de polimerización no incluye preferentemente impurezas tales como agua, oxígeno y dióxido de carbono, que pueden desactivar el iniciador de la polimerización y el polímero vivo.

Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen, pero no están particularmente limitados a, hidrocarburos alifáticos, tales como n-butano, isobutano, n-pentano, n-hexano, n-heptano y n-octano; hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, y metilciclopentano; e hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, xileno, tolueno, y etilbenceno.

5 El compuesto de metal alcalino orgánico como iniciador de la polimerización es preferentemente un compuesto de litio orgánico.

10 Como compuesto de litio orgánico, se pueden utilizar compuestos de monolitio orgánicos, compuestos de dilitio orgánicos, y compuestos de polilitio orgánicos. Los ejemplos del compuesto de litio orgánico incluyen, pero no se limitan a, etil-litio, n-propil-litio, isopropilo-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, t-butil-litio, fenil-litio, hexametilendilitio, butadienil-litio e isopropenildilitio. De éstos, desde el punto de vista de la actividad de polimerización, se prefieren n-butil-litio y sec-butil-litio.

15 La cantidad del metal alcalino orgánico utilizada como el iniciador de la polimerización depende del peso molecular del polímero buscado, y está generalmente en el intervalo de 0.01 a 0.5 phm (partes en masa por 100 partes en masa del monómero), preferentemente en el intervalo de 0.03 a 0.3 phm, y más preferentemente en el intervalo de 0.05 a 0.15 phm.

20 La cantidad de enlaces de vinilo antes de la hidrogenación en el copolímero hidrogenado se puede controlar utilizando una base de Lewis, por ejemplo un compuesto tal como un éter y amina como agente vinilante. La cantidad del agente vinilante utilizada se ajusta según la cantidad de enlaces de vinilo buscados. Alternativamente, la adición por separado en dos o más condiciones del agente vinilante y un alcóxido metálico descrito a continuación puede producir un bloque de polímero que presenta una cantidad diferente de enlaces de vinilo en un bloque de polímero que comprenda un compuesto de dieno conjugado como componente principal.

25 Los ejemplos del agente vinilante incluyen, pero no se limitan a, compuestos de éter, compuestos etéricos que presentan dos o más átomos de oxígeno, y compuestos de amina terciaria.

30 Los ejemplos del compuesto de amina terciaria incluyen, pero no se limitan a, piridina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, tributilamina, tetrametilpropanodiamina, 1,2-dipiperidinoetano, y bis[2-(N,N-dimetilamino)etil]éter.

35 Uno solo de éstos puede utilizarse de forma individual, y dos o más de estos pueden utilizarse en combinación.

Los compuestos de amina terciaria preferidos son compuestos que presentan dos aminas. Además, de éstos, son más preferidos los compuestos que presentan una estructura que muestra simetría en la molécula, y todavía son más preferidos N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, bis[2-(N,N-dimetilamino)etil]éter, y 1,2-dipiperidinoetano.

40 En la etapa de producción para el copolímero hidrogenado de la presente forma de realización, la polimerización se puede llevar a cabo en coexistencia del agente vinilante mencionado anteriormente, el compuesto de litio orgánico, y el alcóxido de metal alcalino. El alcóxido de metal alcalino en la presente memoria es un compuesto representado por la fórmula general MOR, en la que M es un metal alcalino, y R es un grupo alquilo.

45 El metal alcalino del alcóxido de metal alcalino es preferentemente sodio o potasio desde el punto de vista de una cantidad elevada de enlace de vinilo, una distribución estrecha de pesos moleculares, una alta velocidad de polimerización, y una elevada relación de bloques.

50 El alcóxido de metal alcalino es preferentemente, pero no se limita a, alcóxido de sodio, alcóxido de litio, o alcóxido de potasio que presenta un grupo alquilo que presenta 2 a 12 átomos de carbono, más preferentemente un alcóxido de sodio o alcóxido de potasio que presenta un grupo alquilo que presenta 3 a 6 átomos de carbono, y todavía más preferentemente t-butóxido de sodio, t-pentóxido de sodio, t-butóxido de potasio, o t-pentóxido de potasio.

55 De éstos, todavía incluso son más preferidos los alcóxidos de sodio tales como t-butóxido de sodio y t-pentóxido de sodio.

60 En la etapa de producción del copolímero hidrogenado de la presente forma de realización, cuando la polimerización se lleva a cabo en coexistencia de un agente vinilante, un compuesto de litio orgánico, y un alcóxido de metal alcalino, los componentes coexisten preferentemente en la relación molar del agente vinilante al compuesto de litio orgánico (agente vinilante/compuesto de litio orgánico) y la relación molar del alcóxido de metal alcalino al compuesto de litio orgánico (alcóxido de metal alcalino/compuesto de litio orgánico) descritas a continuación:

65 agente vinilante/compuesto orgánico de litio: 0.2 a menos de 3.0

alcóxido de metal alcalino/compuesto de litio orgánico: 0.3 o menos

- 5 La relación molar de agente vinilante/compuesto de litio orgánico es preferentemente 0.2 o más desde el punto de vista de la aleatorización uniforme, la alta cantidad de enlaces de vinilo, y la alta velocidad de polimerización del bloque de copolímero A, y es preferentemente menor que 3.0 desde el punto de vista de obtener una distribución estrecha de pesos moleculares y una alta actividad de hidrogenación. La relación molar de alcóxido de metal alcalino/compuesto de litio orgánico es preferentemente 0.3 o menos desde el punto de vista de obtener una distribución estrecha de pesos moleculares y una alta actividad de hidrogenación. Esto conduce a una mejora en la velocidad de polimerización, y existe la tendencia a que el bloque de copolímero A del copolímero hidrogenado buscado se pueda aleatorizar uniformemente, se pueda aumentar la cantidad de enlaces de vinilo, y se pueda estrechar la distribución de pesos moleculares. Como resultado, la adhesión y la resistencia de pegajosidad son excelentes, existe una tendencia a que se suprima el aumento en la pegajosidad, el residuo adhesivo, y la aparición de una marca de parada, y la fácil capacidad de pelado entre superficies pegajosas resulta mejor.
- 10
- 15 La relación molar de agente vinilante/compuesto de litio orgánico en la etapa de polimerización es más preferentemente 0.5 o más desde el punto de vista de la aleatorización uniforme, la alta cantidad de enlaces de vinilo, y la alta velocidad de polimerización del bloque de copolímero A, y es preferentemente 2.5 o menos desde el punto de vista de la distribución estrecha de pesos moleculares y la alta actividad de hidrogenación, y más preferentemente 0.8 o más y 2.0 o menos.
- 20 La relación molar de alcóxido de metal alcalino/compuesto de litio orgánico es más preferentemente 0.2 o menos, incluso más preferentemente 0.1 o menos, y todavía más preferentemente 0.08 o menos desde el punto de vista de la distribución estrecha de pesos moleculares y la alta actividad de hidrogenación.
- 25 Además, la relación molar de alcóxido de metal alcalino/agente vinilante es más preferentemente 0.1 o menos, incluso más preferentemente 0.08 o menos, incluso aún más preferentemente 0.06 o menos, incluso aún más preferentemente 0.05 o menos desde el punto de vista de lograr una distribución estrecha de pesos moleculares y obtener una alta actividad de hidrogenación.
- 30 Cuando un bloque de polímero que comprende un compuesto de dieno conjugado como componente principal está contenido en el copolímero hidrogenado de la presente forma de realización, un ejemplo de un enfoque para producir un bloque que presenta una cantidad diferente de enlaces de vinilo en el polímero que comprende el compuesto de dieno conjugado como componente principal es un método que incluye el uso de un desactivador para el agente vinilante.
- 35 Los ejemplos del desactivador incluyen, pero no se limitan a, compuestos de metales alcalinos, y el desactivador se selecciona de entre alquil aluminio, alquil cinc, y alquil magnesio que presenta 1 a 20 átomos de carbono por sustituyente alquílico, y mezclas de los mismos.
- 40 En la etapa de producción del copolímero hidrogenado de la presente forma de realización, el método de hidrogenación no está particularmente limitado. Por ejemplo, hidrogenar un copolímero obtenido como se describe anteriormente suministrando hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación puede proporcionar un copolímero hidrogenado en el que se han hidrogenado los restos de dobles enlaces de la unidad de compuesto de dieno conjugado.
- 45 Adicionalmente, peletizar el copolímero hidrogenado obtenido como se describe anteriormente puede producir pélets del copolímero hidrogenado.
- 50 Los ejemplos del método de peletización incluyen un método que incluye extruir el copolímero hidrogenado en una forma de hebra desde una extrusora de un solo tornillo o de dos tornillos, y cortar el producto extruido en agua con una cuchilla giratoria instalada en la cara frontal de una porción del troquel; un método que incluye extruir el copolímero hidrogenado en una forma de hebra desde una extrusora de un solo tornillo o de dos tornillos, y cortar el producto extruido con un cortador de hebras tras el enfriamiento con agua o el enfriamiento con aire; y un método que incluye conformar el copolímero hidrogenado en una forma de lámina con un rodillo tras el amasado en estado fundido con un rodillo abierto y una mezcladora Banbury, posteriormente cortar la lámina en tiras, y después cortar las tiras en pélets cuboides con un peletizador.
- 55 Se ha de señalar que el tamaño y la forma de un artículo moldeado en forma de pélets del copolímero hidrogenado no están particularmente limitados.
- 60 Se puede amasar un agente antibloqueo para los pélets según sea necesario en el copolímero hidrogenado de la presente forma de realización en el pélet del mismo, según se requiera, a fin de evitar el bloqueo de los pélets.
- 65 Los ejemplos del agente antibloqueo para pélets incluyen, pero no se limitan a, estearato de calcio, estearato de magnesio, estearato de cinc, polietileno, polipropileno, etilenbis(estearilamida), talco, y sílice amorfa.
- Desde el punto de vista de la pegajosidad y el residuo adhesivo de las películas de protección superficial obtenidas

moldeando el copolímero hidrogenado, resultan preferidos el polietileno y la etilenbis(estearilamida).

5 La cantidad del agente antibloqueo para los pélets amasados es preferentemente 500 a 10,000 ppm con respecto al copolímero hidrogenado, y más preferentemente de 1,000 a 7,000 ppm con respecto al copolímero hidrogenado. Aunque el agente antibloqueo para pélets se amasa preferentemente mientras se une a la superficie de los pélets, el agente puede estar contenido en cierta medida dentro de los pélets.

[Composición]

10 La composición de la presente forma de realización comprende el copolímero hidrogenado de la presente forma de realización.

La composición de la presente forma de realización puede comprender una resina adherente.

15 La resina adherente no está particularmente limitada en tanto que sea una resina que es capaz de impartir viscosidad a la composición de la presente forma de realización, y los ejemplos incluyen resinas adherentes conocidas tales como resinas de terpenos de colofonia, resinas de terpenos de colofonia hidrogenadas, resinas de cumarona, resinas terpénicas, resinas terpénicas hidrogenadas, resinas fenólicas, resinas de terpeno-fenol, resinas de hidrocarburos aromáticos, y resinas de hidrocarburos alifáticos.

20 Sólo una resina adherente se puede utilizar de manera individual, o dos o más de éstas se pueden usar como una mezcla.

25 Los ejemplos específicos de resinas adherentes utilizables son las descritas en "Chemicals for Rubber/Plastics" (por Rubber Digest, Co., Ltd., Japón). El uso de una resina adherente puede mejorar la resistencia de la pegajosidad.

30 El contenido de la resina adherente en la composición de la presente forma de realización es preferentemente 100 partes en masa o menos, más preferentemente 80 partes en masa o menos, y todavía más preferentemente 60 partes en masa o menos, sobre la base de la masa total del copolímero hidrogenado que es 100 partes en masa.

35 Cuando el contenido de resina adherente es 100 partes en masa o menos, existe una tendencia de que se pueda evitar efectivamente el aumento de pegajosidad y de se puedan suprimir más efectivamente el residuo adhesivo y la aparición de una marca de parada, y por lo tanto tal contenido de resina adherente resulta preferido.

La composición de la presente forma de realización puede comprender además un elastómero estirénico hidrogenado que presenta una estructura diferente de la del copolímero hidrogenado descrito anteriormente de la presente forma de realización.

40 El elastómero estirénico hidrogenado no está limitado a lo siguiente, y los ejemplos de elastómeros estirénicos hidrogenados típicos incluyen estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) obtenido saturando estireno-isopreno-estireno mediante hidrogenación, y estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS).

45 Los ejemplos adicionales incluyen elastómeros de una estructura tal como estireno-etileno-butileno (SEB) o estireno-etileno-propileno (SEP).

50 Además, se pueden utilizar elastómeros reactivos, que se obtienen añadiendo una variedad de grupos funcionales a los elastómeros estirénicos hidrogenados anteriores.

Los ejemplos del grupo funcional incluyen, pero no se limitan a, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo carbonilo, un grupo tiocarbonilo, un grupo haluro de ácido, un grupo anhídrido de ácido, un grupo ácido tiocarboxílico, un grupo aldehído, un grupo tioaldehído, un grupo éster de ácido carboxílico, un grupo amida, un grupo ácido sulfónico, un grupo éster de ácido sulfónico, un grupo ácido fosfórico, un grupo éster de ácido fosfórico, un grupo amino, un grupo imino, un grupo nitrilo, un grupo piridilo, un grupo quinolina, un grupo epoxi, un grupo tioepoxi, un grupo sulfuro, un grupo isocianato, un grupo isotiocianato, un grupo haluro de silicio, un grupo alcoxisilicio, un grupo haluro de estaño, un grupo ácido borónico, un grupo que contiene boro, un grupo de sal de ácido borónico, un grupo alcoxiestaño, y un grupo fenilestaño.

60 La composición de la presente forma de realización puede comprender además un copolímero de etileno-acetato de vinilo.

65 El copolímero de etileno-acetato de vinilo se puede producir, por ejemplo, sometiendo etileno y acetato de vinilo a copolimerización radicalica en condiciones de alta temperatura y alta presión, pero el método de producción no está particularmente limitado. Aunque las propiedades del copolímero de etileno-acetato de vinilo dependen del contenido en acetato de vinilo, el contenido de acetato de vinilo no está particularmente limitado.

La composición de la presente forma de realización puede comprender además un copolímero acrílico.

5 Los ejemplos del copolímero acrílico incluyen, pero no se limitan particularmente a, copolímeros de acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, y similares con acetato de vinilo, cloruro de vinilo, estireno, y similares.

La composición de la presente forma de realización puede comprender además un agente suavizante.

10 Los ejemplos del agente suavizante incluyen, pero no se limitan a, agentes suavizantes de aceite mineral y agentes suavizantes de resinas sintéticas.

15 En general, los ejemplos de agentes suavizantes de aceite mineral incluyen mezclas de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos nafténicos, e hidrocarburos parafínicos. Los aceites en los que los átomos de carbono de los hidrocarburos parafínicos representan 50 % o más de todos los átomos de carbono se denominan aceites parafínicos; a los aceites en los que los átomos de carbono de los hidrocarburos nafténicos representan 30 a 45 % se les hace referencia como aceites nafténicos; y a los aceites en los que los átomos de carbono de los hidrocarburos aromáticos representan 35 % o más se les hace referencia como aceites aromáticos.

20 Los aceites parafínicos, que son agentes suavizantes para cauchos, resultan preferidos como agentes suavizantes de aceite mineral, y el polibuteno, el polibutadieno de bajo peso molecular, y similares resultan preferidos como agentes suavizantes de resinas sintéticas.

25 Cuando está presente el agente suavizante, la composición de la presente forma de realización tiende a presentar una pegajosidad mucho mejor.

30 Desde el punto de vista de suprimir la exudación de un agente suavizante, y de asegurar una resistencia de pegajosidad prácticamente suficiente en la composición de la presente forma de realización, el contenido de agente suavizante en la composición de la presente forma de realización es preferentemente 100 partes en masa o menos, y más preferentemente 80 partes en masa o menos, sobre la base de la masa del copolímero hidrogenado de la presente forma de realización, que es 100 partes en masa.

35 Además, a la composición de la presente forma de realización se le puede añadir un estabilizante, tal como un antioxidante, un estabilizante de la luz, o similar.

40 Los ejemplos del antioxidante incluyen, pero no se limitan a, antioxidantes de fenoles impedidos tales como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 3-(4'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)propionato de n-octadecilo, 2,2'-metilénbis(4-metil-6-t-butilfenol), 2,2'-metilénbis(4-etil-6-t-butilfenol), 2,4-bis[(octil)metil]-o-cresol, acrilato de 2-t-butil-6-(3-t-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenilo, acrilato de 2,4-di-t-amil-6-[1-(3,5-di-t-amil-2-hidroxifenil)etil]fenilo, y acrilato de 2-[1-(2-hidroxi-3,5-di-terc-pentilfenilo)]; antioxidantes de azufre tales como tiodipropionato de dilaurilo y tiodipropionato de laurilo y estearilo, tetraquis(β -lauriltiopropionato) de pentaeritrol; y antioxidantes de fósforo tales como fosfito de tris(nonilfenilo) y fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo).

45 Los ejemplos del estabilizante de la luz incluyen, pero no se limitan a, absorbentes ultravioletas de tipo benzotriazol, tales como 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-t-butilfenil)benzotriazol, y 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)-5-clorobenzotriazol; absorbentes ultravioletas de tipo benzofenona, tal como 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona; y estabilizantes de la luz de tipo amina impedida.

50 Además de los diversos materiales descritos anteriormente, a la composición de la presente forma de realización se le pueden añadir diversos aditivos según sea necesario.

55 Los ejemplos de tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, pigmentos tales como rojo férrico y dióxido de titanio; ceras tales como cera de parafina, cera microcristalina, y cera de polietileno de bajo peso molecular; poliolefina o resinas termoplásticas vinilaromáticas de bajo peso molecular, tales como poliolefina amorfa y copolímeros de etileno-acrilato de etilo; cauchos naturales; y cauchos sintéticos tales como caucho de poliisopreno, caucho de polibutadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de etileno-propileno, caucho de cloropreno, caucho acrílico, caucho de isopreno-isobutileno, y caucho de polipentenámero.

60 Los ejemplos específicos de los cauchos sintéticos incluyen los descritos en "Chemicals for Rubber/Plastics" (por Rubber Digest, Co., Ltd., Japón) y similares.

(Método de producción para la composición)

65 El método para producir la composición de la presente forma de realización no está particularmente limitado, y la composición se puede producir por métodos convencionalmente conocidos.

5 Los ejemplos del método incluyen métodos de amasado en estado fundido, que implican una mezcladora usada habitualmente tal como una mezcladora Banbury, una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de doble tornillo, una coamasadora, o una extrusora de múltiples tornillos; métodos en los que los componentes se disuelven o se mezclan por dispersión, después se aplican a una película de sustrato predeterminada con un revestidor o similar, y se calientan para eliminar el disolvente; y métodos similares.

En la composición de la presente forma de realización se puede llevar un tratamiento de formación de espuma, para reducir el peso, proporcionar flexibilidad, y mejorar la adhesión.

10 Los ejemplos de los métodos de tratamiento de formación de espuma incluyen, pero no se limitan a, métodos químicos, métodos físicos, la utilización de microbalones térmicamente expandibles, y similares. Tales métodos pueden distribuir cada uno espacios vacíos en un material, por ejemplo añadiendo un agente de soplado químico, tal como un agente de soplado inorgánico o un agente de soplado orgánico, o un agente de soplado físico, o añadiendo microbalones térmicamente expandibles. Además, asimismo se puede añadir una carga hueca (balones expandidos) para reducir el peso, proporcionar flexibilidad, y mejorar la adhesión.

[Artículo moldeado]

20 El artículo moldeado de la presente forma de realización comprende el copolímero hidrogenado de la presente forma de realización.

25 Los ejemplos del artículo moldeado incluyen, pero no se limitan a, piezas de automoción (materiales interiores de automoción y materiales exteriores de automoción), diversos recipientes tales como recipientes para envasar alimentos, electrodomésticos, piezas de dispositivos médicos, piezas industriales, juguetes, y películas adhesivas, por ejemplo películas de protección superficial.

30 El artículo moldeado de la presente forma de realización se puede moldear reblandeciendo o fundiendo con calor. El artículo moldeado se puede producir usando técnicas de moldeo convencionales, que incluyen, pero no se limitan a, moldeo por compresión, moldeo por inyección, moldeo por inyección asistido por gas, moldeo hueco, formación de láminas, moldeo rotacional, laminación, calandrado, formación de vacío, termoformado o formación en caliente, y extrusión. Sólo una de estas técnicas de moldeo se puede aplicar de forma individual, o dos o más de estas técnicas se pueden utilizar en combinación.

[Película de protección superficial]

35 La película de protección superficial de la presente forma de realización comprende el copolímero hidrogenado de la presente forma de realización, y puede comprender la composición de la presente forma de realización mencionada anteriormente.

40 La película de protección superficial de la presente forma de realización está configurada preferentemente para incluir una capa adhesiva pegajosa formada laminando el copolímero hidrogenado y la composición descrita en la forma de realización anterior, sobre una película de sustrato predeterminado.

45 El material de la película de sustrato no está particularmente limitado, y se puede utilizar cualesquiera resinas no polares y resinas polares. En términos de comportamiento, coste, etc., el polietileno y el homopolipropileno o el polipropileno en bloque son resinas no polares preferibles, y las resinas de poliéster tales como politereftalato de etileno y politereftalato de butileno, resinas de poliamida, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, sus hidrolizados, y similares son resinas polares preferibles.

50 Cuando la película de protección superficial de la presente forma de realización está configurada para incluir una capa adhesiva pegajosa sobre una película de sustrato predeterminado, el grosor de la capa adhesiva pegajosa es preferentemente 1.0 μm o más y 100 μm o menos, y más preferentemente 5.0 μm o más y 100 μm o menos.

55 Cuando el grosor de la capa adhesiva pegajosa es 100 μm o menos, la película de protección superficial tiende a presentar una mejor capacidad de manipulación, y es económicamente preferible igualmente. Además, cuando el grosor es 1 μm o más, existe una tendencia a que la película de protección superficial presente una mejor adhesión, y es probable que se obtenga un grosor uniforme.

60 El grosor de la película de sustrato es preferentemente 5.0 mm o menos, más preferentemente 3.0 mm o menos, incluso más preferentemente 1.0 mm o menos, incluso más preferentemente 300 μm o menos, y todavía más preferentemente 10 μm o más y 200 μm o menos. Aunque una película que presenta un grosor de más de 300 μm generalmente se denomina "lámina", se hace referencia a tal lámina en la presente memoria colectivamente como una película.

(Método de producción para la película de protección superficial)

5 Los ejemplos del método para producir la película de protección superficial de la presente forma de realización incluyen, pero no se limitan a, un método en el que se aplica una disolución o una masa fundida del copolímero hidrogenado o composición de la presente forma de realización sobre la película de sustrato predeterminado, un método que incluye coextruir una capa de sustrato y una capa adhesiva pegajosa usando una extrusora de película, y similares.

10 En la presente memoria, en el caso de utilizar la composición de la presente forma de realización, una disolución o masa fundida de la composición se puede utilizar de manera individual, o una disolución o masa fundida del copolímero hidrogenado se puede mezclar con la misma.

15 Aunque el método en el que se aplica una disolución del copolímero hidrogenado o composición de la presente forma de realización no está limitado a lo siguiente, la película de protección superficial se puede producir, por ejemplo, disolviendo el copolímero o composición en un disolvente capaz de disolverlos, aplicar la disolución a una película de sustrato con un revestidor o similar, y secar térmicamente el disolvente.

20 Aunque el método en el que el copolímero hidrogenado o composición de la presente forma de realización se funde y se aplica no está limitado a lo siguiente, la película de protección superficial se puede producir, por ejemplo, aplicando el copolímero hidrogenado o composición fundida de la presente forma de realización sobre una película de sustrato con un revestidor de fusión en caliente o similar.

25 En el caso de utilizar este método, se utilizan preferentemente películas de sustrato que presentan una mayor temperatura de transición vítrea, punto de fusión, o punto de reblandecimiento que la temperatura de revestimiento.

30 Aunque el método en el que se utiliza una extrusora de película no está limitado a lo siguiente, la película de protección superficial se puede producir, por ejemplo, de una manera tal que los componentes de la capa adhesiva que contiene el copolímero hidrogenado o composición de la presente forma de realización y los componentes tal como una resina termoplástica que pueden constituir la capa de película de sustrato se forman en dos corrientes en una coextrusora de fusión, o lo que es lo mismo, un fluido para formar la capa adhesiva pegajosa y un fluido para formar la película de sustrato se combinan en un puerto de troquel y se juntan en un único fluido y se extruyen para combinar la capa adhesiva pegajosa y la capa de película de resina.

35 En el caso de aplicar el método en el que se usa una extrusora de película, la composición de la presente forma de realización se puede producir asimismo amasando en seco previamente los componentes del copolímero hidrogenado y la composición. De este modo, el método presenta una excelente productividad. Además, cuando la película de protección superficial se produce mediante moldeo por extrusión, la película de protección superficial tiende a presentar unas adhesión y pegajosidad particularmente notables.

40 **Ejemplos**

A continuación, la presente forma de realización se describe a continuación con detalle mediante ejemplos y ejemplos comparativos específicos, pero la presente forma de realización no está limitada a los ejemplos a continuación.

45 Se describen a continuación los métodos para medir y evaluar las propiedades físicas aplicados a los ejemplos y los ejemplos comparativos.

50 [Métodos de medición y métodos de evaluación]

55 ((1) Contenido de unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo de copolímero hidrogenado (en la presente memoria en adelante, asimismo denominado contenido de estireno), cantidad de enlaces de vinilo de unidad de monómero de dieno conjugado antes de la hidrogenación, y grado de hidrogenación de dobles enlaces sobre la base de la unidad de monómero de dieno conjugado)

60 El contenido de estireno en un polímero, la cantidad de enlaces de vinilo de una unidad de monómero de dieno conjugado antes de la hidrogenación, y el grado de hidrogenación de dobles enlaces sobre la base de la unidad de monómero de dieno conjugado se midieron y determinaron mediante análisis de espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) en las siguientes condiciones.

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

Disolvente: cloroformo deuterado

65 Muestras de medición: polímero muestreado antes o después de la hidrogenación.

ES 2 983 045 T3

Concentración de la muestra: 50 mg/ml

Frecuencia de observación: 400 MHz

5 Referencia de desplazamiento químico: TMS (tetrametilsilano)

Retardo de pulso: 2.904 segundos

10 Número de barridos: 64

Anchura del pulso: 45°

Temperatura de medición: 26 °C

15 ((2) Contenido de bloque estirénico (bloque B) de copolímero hidrogenado)

Utilizando un copolímero antes de la hidrogenación, la descomposición y la medición se llevaron a cabo mediante el método de oxidación con tetróxido de osmio descrito en I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci., 1, p. 429 (1946).

20 Para la descomposición del copolímero, se utilizó una disolución de 0.1 g de ácido ósmico/125 ml de terc-butanol.

((3) Peso molecular medio ponderal de copolímero hidrogenado)

25 La cromatografía de permeación en gel (GPC) se llevó a cabo en las siguientes condiciones para determinar el peso molecular medio ponderal del copolímero hidrogenado a partir de los pesos moleculares en los picos resultantes con respecto a una curva de calibración en términos de poliestireno (PS).

Aparato de medición: GPC HLC-8220 (fabricado por Tosoh Corporation, nombre comercial)

30 Columnas: una columna TAKgelGMHXL SuperH5000: dos columnas SuperH4000 (fabricadas por Tosoh Corporation, nombres comerciales)

Disolvente: tetrahidrofurano

35 Temperatura: 40 °C

Muestra de curva de calibración: muestra patrón comercialmente disponible (fabricada por Tosoh Corporation), medición de diez puntos

40 ((4) MFR (índice de fluidez) de copolímero hidrogenado)

El MRF del copolímero hidrogenado se midió según ISO 1133 a una temperatura de 230 °C bajo una carga de 2.16 kg.

45 ((5) Medición de viscoelasticidad dinámica de copolímero hidrogenado)

50 Se colocó una muestra de medición en la geometría de tipo torsión de un aparato ARES (fabricado por TA Instruments, nombre comercial), y se midió un espectro de viscoelasticidad dinámica en las siguientes condiciones para obtener la altura del pico del coeficiente de pérdida $\tan\delta$ (valor máximo), la temperatura a la que se da el valor máximo (temperatura a la que está ubicado el pico de $\tan\delta$), y la anchura de valor medio del pico.

Tamaño de la muestra de medición: 2.0 mm de grosor, 12.6 mm de ancho, 40 mm de largo

55 Longitud de medición efectiva: 22 mm

Deformación: 0.5 %

Frecuencia: 1 Hz

60 Intervalo de temperatura de medición: -100 a 150 °C

Velocidad de calentamiento: 3 °C/min

65 ((6) Fácil capacidad de pelado entre superficies pegajosas de películas de protección superficial)

El lado de la capa de sustrato de la película de protección superficial preparada cada una en los ejemplos 1 a 26

y los ejemplos 1 a 3 comparativos, a continuación, se unió a una placa de PMMA (placa de polimetacrilato de metilo, rugosidad superficial media aritmética: 1.1 µm) con cinta de doble cara, y sobre el lado de la capa pegajosa de la película, se adhirió el lado de la capa pegajosa de otra película de protección superficial haciendo rodar un rodillo de caucho de 2 kg (un diámetro de 10 cm) a 23 °C x 50 % HR. Después, la película se calentó a 60 °C durante 30 minutos en un horno Geer para la promoción de la pegajosidad, y se dejó reposar durante 30 minutos a una temperatura de 23 °C x 50 % HR. Después, la película se despegó en la dirección de 180 grados, y se evaluó según los siguientes criterios.

Los resultados de la evaluación se muestran en las tablas 3 y 4 a continuación.

- ⊙: la película se puede despegar fácilmente y se puede reutilizar sin fallo de las superficies pegajosas.
- : se requiere algún esfuerzo para despegarla, pero la película se puede reutilizar sin fallo de las superficies pegajosas.
- x: se requiere un gran esfuerzo para despegarla, y la película no se puede reutilizar con fallos de las superficies pegajosas.

((7) Adhesión de la película de protección superficial)

La película de protección superficial preparada cada una en los ejemplos 1 a 26 y los ejemplos 1 a 3 comparativos, a continuación, se unieron a una placa de PMMA (placa de polimetacrilato de metilo, rugosidad superficial media aritmética: 1.1 µm), se adhirió haciendo rodar un rodillo de caucho de 2 kg (un diámetro de 10 cm) a 23 °C x 50 % HR, y después se observó visualmente con referencia a la relación de área de las porciones adheridas a porciones de poro como un indicador de la adhesión, y se evaluó según los siguientes criterios.

Los resultados de la evaluación se muestran en las tablas 3 y 4 a continuación.

- ⊙: no existen espacios vacíos observables visualmente sobre un área de pelado (1 m²)
- : un espacio vacío visualmente observable sobre un área de pelado (1 m²)
- x: dos o más espacios vacíos visualmente observables sobre un área de pelado (1 m²)

((8) Pegajosidad inicial, aumento de la pegajosidad)

Se utilizó un aparato de tensión y compresión universal "Techno Graph TGE-500N: fabricado por Minebea Co., Ltd." como aparato de medición para la resistencia de la pegajosidad.

En cada uno de los ejemplos 1 a 26 y ejemplos 1 a 3 comparativos a continuación, la película de protección superficial preparada que se había cortado para que presentara un anchura de 25 mm se unió a una placa de PMMA (rugosidad superficial media aritmética: 0.1 µm) a 23 °C x 50 % de HR, se adhirió adicionalmente haciendo rodar un rodillo de caucho de 2 kg (un diámetro de 10 cm), se dejó reposar durante 30 minutos, y después se despegó a una velocidad de 300 mm/min para medir la resistencia de la pegajosidad.

Para la evaluación, se llevó a cabo un "ensayo de pelado de 180°" a 23 °C x 50 % HR con respecto tanto a la pegajosidad inicial como al aumento de la pegajosidad.

La resistencia de la pegajosidad inicial se midió para la pegajosidad inicial, el cambio con el tiempo en la resistencia de la pegajosidad cuando la película se adhirió durante un período de tiempo prolongado, es decir, la resistencia de la pegajosidad tras la promoción térmica de la pegajosidad, se midió para el aumento de la pegajosidad bajo la condición descrita a continuación, y ambos se evaluaron según los criterios siguientes.

Los resultados de la evaluación de la pegajosidad inicial y del aumento de la pegajosidad se muestran en las tablas 3 y 4 a continuación.

- pegajosidad inicial
- ⊙: resistencia de la pegajosidad de 400 g/25 mm o más
- : resistencia de la pegajosidad de 300 a menos de 400 g/25 mm
- X: resistencia de la pegajosidad de 0 a menos de 300 g/25 mm
- Aumento de la pegajosidad

⊙: resistencia de la pegajosidad de 1.5 veces o menos la resistencia de la pegajosidad inicial

○: resistencia de la pegajosidad de 2.0 veces o menos la resistencia de la pegajosidad inicial

5 x: resistencia de la pegajosidad de más de 2.0 veces la resistencia de la pegajosidad inicial

10 Para el aumento de la pegajosidad, la película de protección superficial preparada cada una en los ejemplos 1 a 26 y ejemplos 1 a 3 comparativos se unió de la manera descrita anteriormente, después se calentó a 80 °C durante 1 hora en un horno Geer para la promoción de la pegajosidad, y después se dejó reposar durante 30 minutos en el entorno de medición. Después, la resistencia de la pegajosidad se midió de acuerdo con la manera descrita anteriormente, y se llevó a cabo la evaluación.

El "ensayo de pelado de 180°" se llevó a cabo según la norma JIS Z0237.

15 ((9) Marca de parada)

20 La película de protección superficial preparada cada una en los ejemplos y los ejemplos comparativos a continuación se unió a una placa de PMMA (rugosidad superficial media aritmética: 1.1 μm), se adhirió adicionalmente haciendo rodar un rodillo de caucho de 2 kg (un diámetro de 10 cm) a 23 °C x 50 % HR, después se calentó a 70 °C durante 96 horas en un horno Geer para la promoción de la pegajosidad, y se dejó reposar durante 30 minutos en el entorno de medición. Después, la película de protección superficial se despegó, y el pelado se detuvo una vez en la posición central. Entonces, la película se despegó completamente y se iluminó con una luz LED desde el lado de la placa de PMMA, y la condición de la superficie se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

25

⊙: no se identifica ninguna marca de parada.

○: se puede identificar ligeramente una marca de parada en la porción central.

30 x: se puede identificar claramente una marca de parada en la porción central.

((10) Residuo adhesivo)

35 La película de protección superficial preparada cada una en los ejemplos y los ejemplos comparativos a continuación se unió a una placa de PMMA (rugosidad superficial media aritmética: 1.1 μm), se adhirió adicionalmente haciendo rodar un rodillo de caucho de 2 kg (un diámetro de 10 cm) a 23 °C x 50 % HR, después se calentó a 80 °C durante 1 hora en un horno Geer para la promoción de la pegajosidad, y se dejó reposar durante 30 minutos en el entorno de medición. Después, la película de protección superficial se despegó, y el residuo de adhesivo que permanece sobre la placa de PMMA se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

40

⊙: no existe un residuo adhesivo visualmente observable sobre un área de pelado (1 m²).

○: un punto visualmente observable de un residuo adhesivo sobre un área de pelado (1 m²).

45 x: dos o más puntos visualmente observables de un residuo adhesivo sobre un área de pelado (1 m²).

[Producción de copolímero hidrogenado]

50 (Preparación de catalizador de hidrogenación)

El catalizador de hidrogenación utilizado para la reacción de hidrogenación del copolímero de bloques se preparó de la siguiente manera.

55 Se cargó una vasija de reacción purgada con nitrógeno con 1 litro de ciclohexano seco y purificado, se añadieron 100 mmoles de dicloruro de bis(η⁵-ciclopentadienil)titanio, y se añadió con suficiente agitación una disolución n-hexánica que contiene 200 mmoles de trimetilaluminio, se llevó a cabo una reacción a temperatura ambiente durante aproximadamente 3 días para preparar un catalizador de hidrogenación.

60 (Producción de polímero)

A1, B1, B2, y C1 descritos a continuación representan respectivamente los siguientes bloques poliméricos.

A1: bloque de copolímero aleatorio de estireno y butadieno

65 B1, B2: bloques poliméricos de poliestireno

C1: bloque de copolímero de polibutadieno

[Ejemplo 1]

5 <Polímero 1: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

La polimerización discontinua se llevó a cabo de la siguiente manera con un reactor de tanque encamisado agitado que presentaba un volumen interno de 10 l.

10 En primer lugar, el reactor se cargó con 1 l de ciclohexano, y la temperatura se ajustó a 55 °C. Después, se añadieron 0.075 partes en masa de n-butilitio (en adelante denominado "Bu-Li") por 100 partes en masa de la cantidad total del monómero de butadieno y el monómero de estireno introducidos en el reactor (en adelante denominados todos los monómeros), se añadieron 1.5 moles de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (en adelante

15 asimismo denominada TMEDA) por mol de Bu-Li, y se añadieron 0.04 moles de t-pentóxido de sodio (en adelante asimismo denominado NaOAm) por mol de Bu-Li.

Como una primera etapa, se introdujo una disolución ciclohexánica que contenía 6.0 partes en masa de estireno (una concentración del 22 % en masa) durante 6 minutos, y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 55 °C durante la polimerización). En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de estireno fue 100 %.

20

A continuación, como una segunda etapa, se introdujo continuamente en el reactor una disolución ciclohexánica que contenía 13.4 partes en masa de estireno y 75.6 partes en masa de butadieno (una concentración de monómero del 22 % en masa) a una velocidad constante durante 90 minutos, y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 60 °C durante la polimerización, y la diferencia entre las temperaturas de polimerización fue 10 °C). En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de estireno/butadieno fue 100 %.

25

A continuación, como una tercera etapa, se introdujo durante 5 minutos una disolución ciclohexánica que contenía 5 partes en masa de estireno (una concentración del 22 % en masa), y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 70 °C durante la polimerización). En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de estireno fue 100 %.

30

A continuación, se añadió el catalizador de hidrogenación al copolímero resultante en una cantidad de 100 ppm en términos de titanio por 100 partes en masa del copolímero, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación bajo una presión de hidrógeno de 0.7 MPa a una temperatura de 70 °C.

35

Después, se añadió metanol y, a continuación, se añadieron 0.3 partes en masa de 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo como estabilizador por 100 partes en masa del copolímero para obtener (polímero 1).

40

El (polímero 1) resultante presentaba un contenido de estireno de 24.4 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 11.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 75.0 %, un peso molecular medio ponderal de 145,000, un grado de hidrogenación de 98.0 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

45

[Ejemplo 2]

50 <Polímero 2: producto hidrogenado de butadieno - estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (C1-B1-A1-B2)>

Al igual que con la síntesis del (polímero 1), la polimerización discontinua se llevó a cabo de la siguiente manera con un reactor de tanque encamisado agitado que presentaba un volumen interno de 10 l.

55 En primer lugar, el reactor se cargó con 1 l de ciclohexano, y la temperatura se ajustó a 50 °C. Después, se añadieron 0.076 partes en masa de Bu-Li por 100 partes en masa de todos los monómeros, se añadieron 1.3 moles de TMEDA por mol de Bu-Li, y se añadieron 0.04 moles de NaOAm por mol de Bu-Li.

Como una primera etapa, se introdujo una disolución ciclohexánica que contenía 3 partes en masa de butadieno (una concentración del 22 % en masa) durante 4 minutos, y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 50 °C durante la polimerización).

60

En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de butadieno fue 100 %.

65

A continuación, como una segunda etapa, se introdujo durante 6 minutos una disolución ciclohexánica que contenía

ES 2 983 045 T3

6 partes en masa de estireno (una concentración del 22 % en masa), y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 55 °C durante la polimerización).

5 En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de butadieno fue 100 %.

10 A continuación, como una tercera etapa, se introdujo continuamente en el reactor una disolución ciclohexánica que contenía 21.5 partes en masa de estireno y 64.5 partes en masa de butadieno (una concentración de monómero del 22 % en masa) a una velocidad constante durante 85 minutos, y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 60 °C durante la polimerización, y la diferencia entre las temperaturas de polimerización fue 10 °C).

15 En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de estireno/butadieno fue 100 %.

A continuación, como una cuarta etapa, se introdujo durante 5 minutos una disolución ciclohexánica que contenía 5 partes en masa de estireno (una concentración del 22 % en masa), y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 70 °C durante la polimerización).

20 En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de estireno fue 100 %.

Después, la operación de hidrogenación se llevó a cabo de la misma manera que en la síntesis del (polímero 1) para obtener el (polímero 2).

25 El (polímero 2) resultante presentaba un contenido de estireno de 32.5 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 11.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 65.0 %, un peso molecular medio ponderal de 143,000, un grado de hidrogenación de 98.0 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 15.0 g/10 min.

30 [Ejemplo 3]

<Polímero 3: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

35 Al igual que con la síntesis del (polímero 1), la polimerización discontinua se llevó a cabo de la siguiente manera con un reactor de tanque encamisado agitado que presentaba un volumen interno de 10 l.

40 En primer lugar, el reactor se cargó con 1 l de ciclohexano, y la temperatura se ajustó a 45 °C. Después, se añadieron 0.076 partes en masa de Bu-Li por 100 partes en masa de todos los monómeros, se añadieron 1.3 moles de TMEDA por mol de Bu-Li, y se añadieron 0.04 moles de NaOAm por mol de Bu-Li.

45 Como una primera etapa, se introdujo una disolución ciclohexánica que contenía 5.5 partes en masa de estireno (una concentración del 22 % en masa) durante 6 minutos, y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 45 °C durante la polimerización).

En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de estireno fue 100 %.

50 A continuación, como una segunda etapa, se introdujo continuamente en el reactor una disolución ciclohexánica que contenía 18 partes en masa de estireno y 72 partes en masa de butadieno (una concentración de monómero del 22 % en masa) a una velocidad constante durante 90 minutos, y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 48 °C durante la polimerización, y la diferencia entre las temperaturas de polimerización fue 15 °C).

55 En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de estireno/butadieno fue 100 %.

60 A continuación, como una tercera etapa, se introdujo durante 5 minutos una disolución ciclohexánica que contenía 4.5 partes en masa de estireno (una concentración del 22 % en masa), y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 60 °C durante la polimerización).

En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de butadieno fue 100 %.

65 Después, la operación de hidrogenación se llevó a cabo de la misma manera que en la síntesis del (polímero 1) para obtener el (polímero 3).

El (polímero 3) resultante presentaba un contenido de estireno de 28.0 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 10.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 70.0 %, un peso molecular medio ponderal de 143,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 12.0 g/10 min.

[Ejemplo 4]

<Polímero 4: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

El reactor se cargó con 1 l de ciclohexano, y la temperatura se ajustó a 40 °C. Después, se llevó a cabo la misma operación que para el (polímero 3) para obtener el (polímero 4), excepto que se añadieron 0.076 partes en masa de Bu-Li, 1.3 moles de TMEDA, y 0.04 moles de NaOAm sobre la misma base que en el (polímero 1), la temperatura durante la polimerización se controló a 40 °C como la primera etapa, la temperatura durante la polimerización se controló a 43 °C y la diferencia entre las temperaturas de polimerización se controló a 18 °C como la segunda etapa, para producir el copolímero de bloques.

El (polímero 4) resultante presentaba un contenido de estireno de 28.0 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 10.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 70.0 %, un peso molecular medio ponderal de 143,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 12.0 g/10 min.

[Ejemplo 5]

<Polímero 5: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

El reactor se cargó con 1 l de ciclohexano, y la temperatura se ajustó a 55 °C. Después, se llevó a cabo la misma operación que para el (polímero 3) para obtener el (polímero 5), excepto que se añadieron 0.077 partes en masa de Bu-Li y 1.1 moles de TMEDA sobre la misma base que en el (polímero 1) (no se añadió NaOAm), la temperatura durante la polimerización se controló a 55 °C como la primera etapa, la temperatura durante la polimerización se controló a 60 °C y la diferencia entre las temperaturas de polimerización se controló a 14 °C como la segunda etapa, y la temperatura durante la polimerización se controló a 70 °C como la tercera etapa, para producir el copolímero de bloques.

El (polímero 5) resultante presentaba un contenido de estireno de 28.0 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 10.5 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 56.0 %, un peso molecular medio ponderal de 145,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 12.0 g/10 min.

[Ejemplo 6]

<Polímero 6: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

Se llevó a cabo la misma operación que para el (polímero 5) para obtener el (polímero 6), excepto que se añadieron 0.078 partes en masa de Bu-Li y 1.0 mol de TMEDA sobre la misma base que en el (polímero 1) (no se añadió NaOAm), para producir el copolímero de bloques.

El (polímero 6) resultante presentaba un contenido de estireno de 28.0 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 10.8 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 53.0 %, un peso molecular medio ponderal de 147,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 12.0 g/10 min.

[Ejemplo 7] (ejemplo de referencia)

<Polímero 7: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

El reactor se cargó con 1 l de ciclohexano, y la temperatura se ajustó a 50 °C. Después, se llevó a cabo la misma operación que para el (polímero 5) para obtener el (polímero 7), con la excepción de que se añadieron 0.077 partes en masa de Bu-Li, 1.8 moles de TMEDA, y 0.04 moles de NaOAm sobre la misma base que en el (polímero 1), la cantidad de estireno se ajustó a 5.5 partes en masa como la primera etapa, la cantidad de estireno se ajustó a 4.8 partes en masa y la cantidad de butadieno se ajustó a 85.2 partes en masa, la temperatura durante la polimerización se controló a 55 °C y la diferencia entre las temperaturas de polimerización se controló a 10 °C como la segunda etapa, y la cantidad de estireno se ajustó a 4.5 partes en masa y la temperatura durante la polimerización se controló a 65 °C como la tercera etapa, para producir el copolímero de bloques.

El (polímero 7) resultante presentaba un contenido de estireno de 14.8 % en masa, un contenido de bloques de

estireno (bloque B) de 10.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 80.0 %, un peso molecular medio ponderal de 140,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 15.0 g/10 min.

5 **[Ejemplo 8] (ejemplo de referencia)**

<Polímero 8: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

10 Se llevó a cabo la misma operación que para el (polímero 7) para obtener el (polímero 8), con la excepción de que se añadieron 0.079 partes en masa de Bu-Li, 1.5 moles de TMEDA y 0.04 moles de NaOAm sobre la misma base que en el (polímero 1), y la cantidad de estireno se ajustó a 32 partes en masa, la cantidad de butadieno se ajustó a 58 partes en masa, la diferencia entre las temperaturas de polimerización se controló a 12 °C como la segunda etapa, para producir el copolímero de bloques.

15 El (polímero 8) resultante presentaba un contenido de estireno de 42.0 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 10.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 60.0 %, un peso molecular medio ponderal de 135,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

20 **[Ejemplo 9]**

<Polímero 9: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

25 Se llevó a cabo la misma operación que para el (polímero 1) para obtener el (polímero 9), con la excepción de que se añadieron 0.072 partes en masa de Bu-Li, 1.5 moles de TMEDA y 0.04 moles de NaOAm sobre la misma base que en el (polímero 1), para producir el copolímero de bloques.

30 El (polímero 9) resultante presentaba un contenido de estireno de 24.4 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 11.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 75.0 %, un peso molecular medio ponderal de 155,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 4.8 g/10 min.

[Ejemplo 10]

35 <Polímero 10: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

Se llevó a cabo la misma operación que para el (polímero 1) para obtener el (polímero 10), con la excepción de que se añadieron 0.080 partes en masa de Bu-Li, 1.5 moles de TMEDA y 0.04 moles de NaOAm sobre la misma base que en el (polímero 1), para producir el copolímero de bloques.

40 El (polímero 10) resultante presentaba un contenido de estireno de 24.4 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 11.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 75.0 %, un peso molecular medio ponderal de 132,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 25.0 g/10 min.

45 **[Ejemplo 11] (ejemplo de referencia)**

<Polímero 11: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

50 Al igual que con la síntesis del (polímero 1), la polimerización discontinua se llevó a cabo de la siguiente manera con un reactor de tanque encamisado agitado que presentaba un volumen interno de 10 l.

55 En primer lugar, el reactor se cargó con 1 l de ciclohexano, y la temperatura se ajustó a 50 °C. Después, se añadieron 0.079 partes en masa de Bu-Li por 100 partes en masa de todos los monómeros, se añadieron 1.5 moles de TMEDA por mol de Bu-Li, y se añadieron 0.04 moles de NaOAm por mol de Bu-Li.

60 Como una primera etapa, se introdujo una disolución ciclohexánica que contenía 9.0 partes en masa de estireno (una concentración del 22 % en masa) durante 9 minutos, y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 50 °C durante la polimerización).

En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de estireno fue 100 %.

65 A continuación, como una segunda etapa, se introdujo continuamente en el reactor una disolución ciclohexánica que contenía 33,3 partes en masa de estireno y 50,0 partes en masa de butadieno (una concentración de monómero del 22 % en masa) a una velocidad constante durante 90 minutos, y después se llevó a cabo una

reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 55 °C durante la polimerización, y la diferencia entre las temperaturas de polimerización fue 16 °C).

5 En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de estireno/butadieno fue 100 %.

A continuación, como una tercera etapa, se introdujo durante 5 minutos una disolución ciclohexánica que contenía 7.7 partes en masa de estireno (una concentración del 22 % en masa), y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 65 °C durante la polimerización).

10 En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de butadieno fue 100 %.

15 Después, la operación de hidrogenación se llevó a cabo de la misma manera que en la síntesis del (polímero 1) para obtener el (polímero 11).

20 El (polímero 11) resultante presentaba un contenido de estireno de 50.0 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 16.7 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 75.0 %, un peso molecular medio ponderal de 137,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

[Ejemplo 12] (ejemplo de referencia)

25 <Polímero 12: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

Al igual que con la síntesis del (polímero 1), la polimerización discontinua se llevó a cabo de la siguiente manera con un reactor de tanque encamisado agitado que presentaba un volumen interno de 10 l.

30 En primer lugar, el reactor se cargó con 1 l de ciclohexano, y la temperatura se ajustó a 55 °C. Después, se añadieron 0.079 partes en masa de Bu-Li por 100 partes en masa de todos los monómeros, se añadieron 0.9 moles de TMEDA por mol de Bu-Li, y se añadieron 0.04 moles de NaOAm por mol de Bu-Li.

35 Como una primera etapa, se introdujo una disolución ciclohexánica que contenía 3.0 partes en masa de estireno (una concentración del 22 % en masa) durante 3 minutos, y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 55 °C durante la polimerización).

En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de estireno fue 100 %.

40 A continuación, como una segunda etapa, se introdujo continuamente en el reactor una disolución ciclohexánica que contenía 4.7 partes en masa de estireno y 90.0 partes en masa de butadieno (una concentración de monómero del 22 % en masa) a una velocidad constante durante 95 minutos, y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 60 °C durante la polimerización, y la diferencia entre las temperaturas de polimerización fue 15 °C).

45 En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de estireno/butadieno fue 100 %.

50 A continuación, como una tercera etapa, se introdujo durante 5 minutos una disolución ciclohexánica que contenía 2.3 partes en masa de estireno (una concentración del 22 % en masa), y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 70 °C durante la polimerización).

55 En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de butadieno fue 100 %.

Después, la operación de hidrogenación se llevó a cabo de la misma manera que en la síntesis del (polímero 1) para obtener el (polímero 12).

60 El (polímero 12) resultante presentaba un contenido de estireno de 10.0 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 5.3 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 60.0 %, un peso molecular medio ponderal de 140,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

[Ejemplo 13] (ejemplo de referencia)

65 <Polímero 13: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

5 Se llevó a cabo la misma operación que para el (polímero 12) para obtener el (polímero 13), con la excepción de que se añadieron 0.071 partes en masa de Bu-Li y 1.8 moles de TMEDA sobre la misma base que en el (polímero 1), la temperatura durante la polimerización se controló a 55 °C y la diferencia entre las temperaturas de polimerización se controló a 14 °C como la segunda etapa, y la temperatura durante la polimerización se controló a 65 °C como la tercera etapa, para producir el copolímero de bloques.

10 El (polímero 13) resultante presentaba un contenido de estireno de 10.0 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 5.3 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 90.0 %, un peso molecular medio ponderal de 152,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

[Ejemplo 14] (ejemplo de referencia)

15 <Polímero 14: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

20 Se realizó la misma operación que para el (polímero 12) para obtener el (polímero 14), con la excepción de que se añadieron 0.075 partes en masa de Bu-Li y 1.3 moles de TMEDA sobre la misma base que en el (polímero 1), y la diferencia entre las temperaturas de polimerización se controló a 14 °C como la segunda etapa, para producir el copolímero de bloques. El (polímero 14) resultante presentaba un contenido de estireno de 10.0 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 5.3 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 75.0 %, un peso molecular medio ponderal de 146,000, un grado de hidrogenación de 98,0 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

25 **[Ejemplo 15]**

<Polímero 15: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

30 Se llevó a cabo la misma operación que para el (polímero 1) para obtener el (polímero 15), con la excepción de que se añadieron 0.073 partes en masa de Bu-Li sobre la misma base que en el (polímero 1), y el catalizador de hidrogenación se añadió en una cantidad de 85 ppm en términos de titanio por 100 partes en masa del polímero.

35 El (polímero 15) resultante presentaba un contenido de estireno de 24.4 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 11.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 75.0 %, un peso molecular medio ponderal de 143,000, un grado de hidrogenación de 85,0 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

[Ejemplo 16]

40 <Polímero 16: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio (B1-A1)>

Al igual que con la síntesis del (polímero 1), la polimerización discontinua se llevó a cabo de la siguiente manera con un reactor de tanque encamisado agitado que presentaba un volumen interno de 10 l.

45 En primer lugar, el reactor se cargó con 1 l de ciclohexano, y la temperatura se ajustó a 55 °C. Después, se añadieron 0.073 partes en masa de Bu-Li por 100 partes en masa de todos los monómeros, se añadieron 1.5 moles de TMEDA por mol de Bu-Li, y se añadieron 0.04 moles de NaOAm por mol de Bu-Li.

50 Como una primera etapa, se introdujo una disolución ciclohexánica que contenía 11.0 partes en masa de estireno (una concentración del 22 % en masa) durante 11 minutos, y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 55 °C durante la polimerización).

55 En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de estireno fue 100 %.

60 A continuación, como una segunda etapa, se introdujo continuamente en el reactor una disolución ciclohexánica que contenía 13,4 partes en masa de estireno y 75,6 partes en masa de butadieno (una concentración de monómero del 22 % en masa) a una velocidad constante durante 90 minutos, y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 60 °C durante la polimerización, y la diferencia entre las temperaturas de polimerización fue 10 °C).

En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de estireno/butadieno fue 100 %.

65 Después, la operación de hidrogenación se llevó a cabo de la misma manera que en la síntesis del (polímero 1) para obtener el (polímero 16).

El (polímero 16) resultante presentaba un contenido de estireno de 24.4 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 11.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 75.0 %, un peso molecular medio ponderal de 150,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

[Ejemplo 17]

<Polímero 17: producto hidrogenado del acoplamiento bifuncional de estireno- estireno/butadieno aleatorio ((BI-AI)x2)>

Al igual que con la síntesis del (polímero 1), la polimerización discontinua se llevó a cabo de la siguiente manera con un reactor de tanque encamisado agitado que presentaba un volumen interno de 10 l.

En primer lugar, el reactor se cargó con 1 l de ciclohexano, y la temperatura se ajustó a 55 °C. Después, se añadieron 0.15 partes en masa de n-butilitio por 100 partes en masa de todos los monómeros, se añadieron 1.5 moles de TMEDA por mol de Bu-Li, y se añadieron 0.04 moles de NaOAm por mol de Bu-Li.

Como una primera etapa, se introdujo una disolución ciclohexánica que contenía 11 partes en masa de estireno (una concentración del 22 % en masa) durante 11 minutos, y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 55 °C durante la polimerización). En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de estireno fue 100 %.

A continuación, como una segunda etapa, se introdujo continuamente en el reactor una disolución ciclohexánica que contenía 13,4 partes en masa de estireno y 75,6 partes en masa de butadieno (una concentración de 22 % en masa) a una velocidad constante durante 90 minutos, y después se llevó a cabo una reacción durante 30 minutos (la temperatura se controló a 60 °C durante la polimerización, y la diferencia entre las temperaturas de polimerización fue 10 °C). En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización y el peso molecular medio ponderal de estireno/butadieno medidos fueron una conversión de polimerización del 100 % y un peso molecular medio ponderal de 73,000.

Después, se añadió 1.0 mol de benzoato de etilo por mol del contenido de litio en n-butil-litio, y se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos para una reacción de acoplamiento (la temperatura se controló a 70 °C durante la reacción).

Después, la operación de hidrogenación se llevó a cabo de la misma manera que en la síntesis del (polímero 1) para obtener el (polímero 17).

El (polímero 17) resultante presentaba un contenido de estireno de 24.4 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 11.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 75.0 %, un peso molecular medio ponderal de 145,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

[Ejemplo 18]

<Polímero 18: producto hidrogenado de butadieno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (C1-A1-B1)>

Al igual que con la síntesis del (polímero 1), la polimerización discontinua se llevó a cabo de la siguiente manera con un reactor de tanque encamisado agitado que presentaba un volumen interno de 10 l.

En primer lugar, el reactor se cargó con 1 l de ciclohexano, y la temperatura se ajustó a 55 °C. Después, se añadieron 0.071 partes en masa de n-butilitio por 100 partes en masa de todos los monómeros, se añadieron 1.4 moles de TMEDA por mol de Bu-Li, y se añadieron 0.04 moles de NaOAm por mol de Bu-Li.

Como una primera etapa, se introdujo una disolución ciclohexánica que contenía 3 partes en masa de butadieno (una concentración de 22 % en masa) durante 3 minutos, y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 50 °C durante la polimerización). En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de butadieno fue 100 %.

A continuación, como una segunda etapa, se introdujo continuamente en el reactor una disolución ciclohexánica que contenía 12,9 partes en masa de estireno y 73,1 partes en masa de butadieno (una concentración del 22 % en masa) a una velocidad constante durante 90 minutos, y después se llevó a cabo una reacción durante 30 minutos (la temperatura se controló a 60 °C durante la polimerización, y la diferencia entre las temperaturas de polimerización fue 10 °C). En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y se midió la conversión de polimerización y el peso molecular medio ponderal de estireno/butadieno, con el resultado de una conversión de polimerización de 100 %.

5 A continuación, como una tercera etapa, se introdujo durante 11 minutos una disolución ciclohexánica que contenía 11.0 partes en masa de estireno (una concentración del 22 % en masa), y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 65 °C durante la polimerización). En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de estireno fue 100 %.

Después, la operación de hidrogenación se llevó a cabo de la misma manera que en la síntesis del (polímero 1) para obtener el (polímero 18).

10 El (polímero 18) resultante presentaba un contenido de estireno de 23.9 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 11.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 75.0 %, un peso molecular medio ponderal de 152,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

15 **[Ejemplo 19]**

<Polímero 19: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

20 Se llevó a cabo la misma operación que para el (polímero 1) para obtener el (polímero 19), con la excepción de que se añadieron 0.092 partes en masa de Bu-Li sobre la misma base que en el (polímero 1), para producir el copolímero de bloques.

25 El (polímero 19) resultante presentaba un contenido de estireno de 24.4 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 11.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 75.0 %, un peso molecular medio ponderal de 103,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 50.0 g/10 min.

[Ejemplo 20]

30 <Polímero 20: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

Se llevó a cabo la misma operación que para el (polímero 1) para obtener el (polímero 20), con la excepción de que se añadieron 0.071 partes en masa de Bu-Li sobre la misma base que en el (polímero 1), para producir el copolímero de bloques.

35 El (polímero 20) resultante presentaba un contenido de estireno de 24.4 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 11.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 75.0 %, un peso molecular medio ponderal de 156,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 1.0 g/10 min.

40

[Ejemplo 21]

<Polímero 21: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

45 Se llevó a cabo la misma operación que para el (polímero 1) para obtener el (polímero 21), con la excepción de que se añadieron 0.083 partes en masa de Bu-Li y 0.6 mol de TMEDA sobre la misma base que en el (polímero 1) (no se añadió NaOAm), para producir el copolímero de bloques.

50 El (polímero 21) resultante presentaba un contenido de estireno de 24.4 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 11.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 45.0 %, un peso molecular medio ponderal de 124,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

[Ejemplo 22] (ejemplo de referencia)

55

<Polímero 22: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

Al igual que con la síntesis del (polímero 1), la polimerización discontinua se llevó a cabo de la siguiente manera con un reactor de tanque encamisado agitado que presentaba un volumen interno de 10 l.

60

En primer lugar, el reactor se cargó con 1 l de ciclohexano, y la temperatura se ajustó a 50 °C. Después, se añadieron 0.080 partes en masa de Bu-Li por 100 partes en masa de todos los monómeros, se añadieron 1.5 moles de TMEDA por mol de Bu-Li, y se añadieron 0.04 moles de NaOAm por mol de Bu-Li.

65 Como una primera etapa, se introdujo una disolución ciclohexánica que contenía 13.0 partes en masa de estireno (una concentración del 22 % en masa) durante 13 minutos, y después se llevó a cabo una reacción durante 10

minutos (la temperatura se controló a 50 °C durante la polimerización).

En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de estireno fue 100 %.

5 A continuación, como una segunda etapa, se introdujo continuamente en el reactor una disolución ciclohexánica que contenía 30,0 partes en masa de estireno y 45,0 partes en masa de butadieno (una concentración de monómero del 22 % en masa) a una velocidad constante durante 75 minutos, y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 55 °C durante la polimerización, y la diferencia entre las temperaturas de polimerización fue 18 °C).

En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de estireno/butadieno fue 100 %.

15 A continuación, como una tercera etapa, se introdujo durante 5 minutos una disolución ciclohexánica que contenía 12,0 partes en masa de estireno (una concentración del 22% en masa), y después se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos (la temperatura se controló a 65 °C durante la polimerización).

20 En este punto, se tomó una muestra de la disolución polimérica, y la conversión de polimerización medida de butadieno fue 100 %.

Después, la operación de hidrogenación se llevó a cabo de la misma manera que en la síntesis del (polímero 1) para obtener el (polímero 22).

25 El (polímero 22) resultante presentaba un contenido de estireno de 55.0 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 25.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 75.0 %, un peso molecular medio ponderal de 139,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

30 [Ejemplo 23]

<Polímero 23: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

35 Se llevó a cabo la misma operación que para el (polímero 1) para obtener el (polímero 23), con la excepción de que se añadieron 0.071 partes en masa de Bu-Li sobre la misma base que en el (polímero 1), y el catalizador de hidrogenación se añadió en una cantidad de 75 ppm en términos de titanio por 100 partes en masa del polímero.

40 El (polímero 23) resultante presentaba un contenido de estireno de 24.4 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 11.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 75.0 %, un peso molecular medio ponderal de 142,000, un grado de hidrogenación de 75 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

45 [Ejemplo 24]

<Polímero 24: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

50 Se llevó a cabo la misma operación que para el (polímero 1) para obtener el (polímero 24), con la excepción de que se añadieron 0.094 partes en masa de Bu-Li sobre la misma base que en el (polímero 1), para producir el copolímero de bloques.

55 El (polímero 24) resultante presentaba un contenido de estireno de 24.4 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 11.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 75.0 %, un peso molecular medio ponderal de 97,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 55.0 g/10 min.

[Ejemplo 25]

<Polímero 25: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

60 Se llevó a cabo la misma operación que para el (polímero 1) para obtener el (polímero 25), con la excepción de que se añadieron 0.078 partes en masa de Bu-Li sobre la misma base que en el (polímero 1), y la diferencia entre las temperaturas de polimerización se controló a 20 °C como la segunda etapa, para producir el copolímero de bloques.

65 El (polímero 25) resultante presentaba un contenido de estireno de 24.4 % en masa, un contenido de bloques de

estireno (bloque B) de 11.5 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 75.0 %, un peso molecular medio ponderal de 138,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

5 [Ejemplo 26]

<Polímero 26: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

10 Se llevó a cabo la misma operación que para el (polímero 1) para obtener el (polímero 26), con la excepción de que se añadieron 0.074 partes en masa de Bu-Li y 2.0 moles de TMEDA sobre la misma base que en el (polímero 1), y la diferencia entre las temperaturas de polimerización se controló a 15 °C como la segunda etapa, para producir el copolímero de bloques. El (polímero 26) resultante presentaba un contenido de estireno de 24.4 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 11.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 80.0 %, un peso molecular medio ponderal de 150,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

15 [Ejemplo 1 comparativo]

20 <Polímero 27: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

Al igual que con la síntesis del (polímero 1), la polimerización discontinua se llevó a cabo de la siguiente manera con un reactor de tanque encamisado agitado que presentaba un volumen interno de 10 l.

25 En primer lugar, el reactor se cargó con 6,4 l de ciclohexano, se añadieron 0.1 partes en masa de Bu-Li por 100 partes en masa de todos los monómeros, y se añadieron 220 moles de tetrahidrofurano por mol de Bu-Li.

Se introdujeron 12,5 partes en masa de estireno, y se llevó a cabo la polimerización adiabática a partir de 50 °C.

30 A continuación, después de que la temperatura de la disolución de reacción se llevó hasta 10 °C, se introdujeron en ella 5 partes en masa de estireno y 70 partes en masa de butadieno, y se llevó a cabo la polimerización.

La diferencia entre las temperaturas de polimerización en este punto fue 25 °C.

35 Adicionalmente se introdujeron 12.5 partes en masa de estireno, y se llevó a cabo la polimerización.

Después, la operación de hidrogenación se llevó a cabo de la misma manera que en la síntesis del (polímero 1) para obtener el (polímero 27).

40 El (polímero 27) resultante presentaba un contenido de estireno de 30.0 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 25.1 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 77.0 %, un peso molecular medio ponderal de 141,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

45 [Ejemplo 2 comparativo]

<Polímero 28: producto hidrogenado de estireno-butadieno-estireno (B1-C1-B2)>

50 Se llevó a cabo la misma operación que para el (polímero 1) para obtener el (polímero 28), con la excepción de que se añadieron 0.089 partes en masa de Bu-Li, 1.5 moles de TMEDA y 0.04 moles de NaOAm sobre la misma base que en el (polímero 1), y la cantidad de butadieno se ajustó a 89 partes en masa, la diferencia entre las temperaturas de polimerización se controló a 12 °C como la segunda etapa, para producir el copolímero de bloques.

55 El (polímero 28) resultante presentaba un contenido de estireno de 11.0 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 11.0 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 75.0 %, un peso molecular medio ponderal de 120,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

[Ejemplo 3 comparativo]

60 <Polímero 29: producto hidrogenado de estireno - estireno/butadieno aleatorio - estireno (B1-A1-B2)>

Al igual que con la síntesis del (polímero 1), la polimerización discontinua se llevó a cabo de la siguiente manera con un reactor de tanque encamisado agitado que presentaba un volumen interno de 10 l.

65 En primer lugar, el reactor se cargó con 5 l de ciclohexano, y la temperatura se ajustó a 50 °C. Después, se añadieron 0.075 partes en masa de Bu-Li por 100 partes en masa de todos los monómeros, se añadieron 1.5

ES 2 983 045 T3

moles de TMEDA por mol de Bu-Li, y se añadieron 0.04 moles de NaOAm por mol de Bu-Li.

Como la primera etapa, se introdujeron 6.0 partes en masa de estireno, y se llevó a cabo la polimerización adiabática a partir de 50 °C.

5 A continuación, como la segunda etapa, la temperatura de la disolución de reacción se llevó hasta 10 °C. Después, se introdujeron 13.4 partes en masa de estireno y 75.6 partes en masa de butadieno, y se llevó a cabo la polimerización.

10 La diferencia entre las temperaturas de polimerización en este punto fue 25 °C.

A continuación, como la tercera etapa, se introdujeron 5 partes en masa de estireno, y se llevó a cabo la polimerización.

15 Después, la operación de hidrogenación se llevó a cabo de la misma manera que en la síntesis del (polímero 1) para obtener el (polímero 29).

20 El (polímero 29) resultante presentaba un contenido de estireno de 24.4 % en masa, un contenido de bloques de estireno (bloque B) de 11.5 %, una cantidad de enlaces de vinilo de la porción de bloques de butadieno antes de la hidrogenación de 75.0 %, un peso molecular medio ponderal de 145,000, un grado de hidrogenación de 98 %, y un MFR (temperatura de 230 °C, una carga de 2.16 kg) de 10.0 g/10 min.

25 Los resultados de los análisis de los copolímeros hidrogenados (polímeros 1 a 29) preparados como se describe anteriormente se muestran en las tablas 1 y 2 a continuación.

[Tabla 1]

Polímero	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Temperatura a la que se ubica el pico de tanδ (°C)	-10.0	-19.0	-13.0	-11.0	-23.0	-25.0	-8.0	-5.0	-10.0	-10.0	19.0	-36.0	-2.0	-24.0	-15.0
Valor del pico de tanδ	1.9	1.6	1.1	0.9	1.4	1.3	1.8	1.5	1.9	1.9	1.3	1.4	1.8	1.6	1.9
Anchura de valor medio del pico de tanδ (°C)	14.0	15.5	18.5	20.4	16.5	17.0	15.0	16.0	14.0	14.0	18.0	16.0	15.0	15.5	14.0
Cantidad de enlaces de vinilo (%)	75.0	65.0	70.0	70.0	56.0	53.0	80.0	60.0	75.0	75.0	75.0	60.0	90.0	75.0	75.0
Cantidad de TS (contenido de estireno) (% en masa)	24.4	32.5	28.0	28.0	28.0	28.0	14.8	42.0	24.4	24.4	50.0	10.0	10.0	10.0	24.4
Grado de hidrogenación (%)	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	85.0
MFR (g/10 min)	10.0	15.0	12.0	12.0	12.0	12.0	15.0	10.0	4.8	25.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Mw (10,000)	14.5	14.3	14.3	14.3	14.5	14.7	14.0	13.5	15.5	13.2	13.7	14.0	15.2	14.6	14.3

[Tabla 2]

Polímero	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Temperatura a la que existe el pico de tanδ (°C)	-10.0	-10.0	-13.0	-10.0	-10.0	-32.0	11.0	-17.0	-10.0	-5.0	-6.0	-3.0	-28.0	-1.0
Valor del pico de tanδ	1.9	1.9	1.5	1.9	1.9	1.2	1.2	1.9	1.9	1.0	1.8	0.6	1.6	0.6
Anchura de valor medio del pico de tanδ (°C)	14.0	14.0	18.0	14.0	14.0	17.5	20.0	14.0	14.0	21.0	16.0	22.5	17.0	22.5
Cantidad de enlaces de vinilo (%)	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	45.0	75.0	75.0	75.0	75.0	80.0	77.0	75.0	75.0
Cantidad de TS (contenido de estireno) (% en masa)	24.4	24.4	23.9	24.4	24.4	24.4	55.0	24.4	24.4	24.4	24.4	30.0	11.0	24.4
Grado de hidrogenación (%)	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	75.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0
MFR (g/10 min)	10.0	10.0	10.0	50.0	1.0	10.0	10.0		55.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Mw (10,000)	15.0	14.5	15.2	10.3	15.6	12.4	13.9	14.2	9.7	13.8	15.0	14.1	12.0	14.5

ES 2 983 045 T3

(Evaluación de las características de la película de protección superficial que incluye el polímero de los ejemplos 1 a 26 y ejemplos 1 a 3 comparativos)

- 5 El polipropileno (fabricado por SunAllomer Ltd., nombre comercial "PC684S", MFR (230 °C, carga de 2.16 kg) = 7.5 g/10 min), que constituye la capa de sustrato, y un copolímero hidrogenado, que constituye la capa adhesiva pegajosa, se suministraron cada uno a una extrusora, y ambas capas se coextruyeron para combinarse mediante un método de coextrusión de troquel en T para preparar películas de protección superficial que presentan un grosor de capa de sustrato de 40 µm y un grosor de capa adhesiva pegajosa de 10 µm.
- 10 Las películas de protección superficial que incluyen una capa adhesiva pegajosa, compuestas cada una de polímeros 1 a 29 obtenidos en los ejemplos 1 a 26 y ejemplos 1 a 3 comparativos se utilizaron para evaluar la adhesión, la pegajosidad inicial, el aumento de pegajosidad, el residuo adhesivo, la marca de parada, y la fácil capacidad de pelado entre superficies pegajosas de películas de protección superficial descritas anteriormente.
- 15 Los resultados de la evaluación se muestran en las tablas 3 y 4 a continuación.

[Tabla 3]

	Ejemplo														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Polímero	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Adhesión	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	⊙	○	○	⊙	○	○	⊙	○	⊙
Pegajosidad inicial	⊙	⊙	⊙	○	○	○	⊙	○	○	⊙	○	○	⊙	⊙	⊙
Aumento de la pegajosidad	⊙	⊙	○	○	⊙	⊙	○	○	⊙	○	○	○	○	○	○
Residuo adhesivo	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	○	⊙	⊙	○	○	○	○	○	○
Marca de parada	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	⊙
Fácil capacidad de pelado entre superficies pegajosas	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	○

20

[Tabla 4]

													Ejemplo comparativo		
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	1	2	3	
Polímero	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
Adhesión	⊙	⊙	⊙	⊙	×	×	×	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	
Pegajosidad inicial	⊙	⊙	⊙	⊙	○	×	○	⊙	⊙	⊙	⊙	○	⊙	○	
Aumento de la pegajosidad	⊙	⊙	⊙	○	⊙	○	⊙	○	×	×	○	×	×	×	
Residuo adhesivo	⊙	⊙	○	×	⊙	⊙	⊙	×	×	○	○	×	×	×	
Marca de parada	○	⊙	×	×	⊙	⊙	○	○	×	○	×	×	×	×	
Fácil capacidad de pelado entre superficies pegajosas	⊙	⊙	○	○	⊙	⊙	⊙	○	○	○	○	×	×	×	

25

Como se muestra en las tablas 3 y 4, en los ejemplos 1 a 26, todas demostraron una excelente facilidad de pelado entre superficies pegajosas.

Además, los ejemplos 1 a 17 demostraron unas excelentes propiedades asimismo en la adhesión, la pegajosidad inicial, el aumento de pegajosidad, la marca de parada, y el residuo adhesivo.

30

Mientras tanto, en los ejemplos 1 y 3 comparativos, los polímeros 25 y 27 presentaron una altura de pico de tanδ baja y una anchura de valor medio ancha. De este modo, cuando las superficies pegajosas se adhirieron entre sí, algunas partes se unieron excesivamente, y la propiedad de fácil capacidad de pelado entre las superficies pegajosas se deterioró. Además, tampoco se logró prácticamente una evaluación buena en el aumento de pegajosidad, la marca de parada, y el resto adhesivo.

35

En el ejemplo 2 comparativo, el polímero 26 no contiene bloque de copolímero A que contiene estireno y butadieno. Aunque la resistencia de pegajosidad inicial fue excelente, las superficies pegajosas se adhirieron excesivamente entre sí cuando se unieron, y se deterioró la propiedad de fácil capacidad de pelado entre superficies pegajosas. Además, tampoco se logró prácticamente una buena evaluación en el aumento de la pegajosidad, la marca de parada, y el residuo adhesivo.

40

Aplicabilidad industrial

5 El copolímero hidrogenado de la presente forma de realización presenta una aplicabilidad industrial como materiales tales como materiales modificadores de plásticos, materiales modificadores de asfaltos, piezas de automoción (materiales de interior de automoción y materiales de exterior de automoción), diversos recipientes tales como recipientes para envasar alimentos, electrodomésticos, piezas de dispositivos médicos, piezas industriales, juguetes, calzado, materiales adhesivos viscosos, y películas de protección superficial para diversos productos y piezas.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero hidrogenado que comprende
- 5 un bloque de copolímero A que comprende una unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo y una unidad de monómero de dieno conjugado,
- en el que un pico de $\tan\delta$ obtenido por medición de viscoelasticidad dinámica (1 Hz) está en el intervalo de -40 °C a 20 °C,
- 10 un valor del pico de $\tan\delta$, que es la altura del pico del coeficiente de pérdida $\tan\delta$ (valor máximo) es 0.8 o más, una anchura de valor medio del pico de $\tan\delta$ es 22 °C o menos, y
- 15 en el que un contenido de la unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo en el copolímero hidrogenado es 15 a 40 % en masa.
2. Copolímero hidrogenado según la reivindicación 1, en el que la unidad de monómero de dieno conjugado en el copolímero hidrogenado presenta una cantidad de enlaces de vinilo de 50 % o más antes de la hidrogenación.
- 20 3. Copolímero hidrogenado según la reivindicación 1 o 2, en el que una relación másica de la unidad de monómero aromático de vinilo a la unidad de monómero de dieno conjugado contenidas en el bloque de copolímero A del copolímero hidrogenado es unidad de monómero aromático de vinilo/unidad de monómero de dieno conjugado = 5/95 a 40/60.
- 25 4. Copolímero hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el copolímero hidrogenado presenta un grado de hidrogenación de dobles enlaces sobre la base de la unidad de monómero de dieno conjugado de 85 % o más.
- 30 5. Copolímero hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que presenta una estructura de $B-(A-B)_n$, $(B-A)_n$, $[(B-A)_n]_m-X$, o $C-(B-A-B)_n$, en el que:
- A: un bloque de copolímero que comprende una unidad de monómero de compuesto aromático de vinilo y una unidad de monómero de dieno conjugado,
- 35 B: un bloque de polímero de un monómero de compuesto aromático de vinilo,
- C: un bloque de polímero de un monómero de dieno conjugado,
- 40 m: un número entero de 2 o superior, y
- n: un número entero de 1 o superior.
- 45 6. Copolímero hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el copolímero hidrogenado presenta un índice de fluidez (g/10 min) de 1 a 50 g/10 min a una temperatura de 230 °C bajo una carga de 2.16 kg.
7. Copolímero hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que presenta un peso molecular medio ponderal de 50,000 a 200,000.
- 50 8. Composición que comprende el copolímero hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Artículo moldeado que comprende el copolímero hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 55 10. Película de protección superficial que comprende el copolímero hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.