



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①Número de publicación: 2 795 838

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)
C08C 19/02 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)
B32B 27/06 (2006.01)
C09J 153/02 (2006.01)
C09J 7/10 (2008.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 23.02.2016 PCT/JP2016/055307

(87) Fecha y número de publicación internacional: 01.09.2016 WO16136760

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 23.02.2016 E 16755504 (4)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 06.05.2020 EP 3263613

(54) Título: Copolímero de bloques hidrogenado, composición de resina, adhesivo sensible a la presión, adhesivo, objeto moldeado, recipiente de envase para líquidos, instrumento médico, tubo médico, miembro de esquina para sellante de intemperie y sellante de intemperie

(30) Prioridad:

24.02.2015 JP 2015033855

45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 24.11.2020

(73) Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (100.0%) 1621 Sakazu Kurashiki-shi, Okayama 710-0801, JP

(72) Inventor/es:

OSHITA, SHINYA; NOJIMA, YUSUKE y MASUDA, MIKIO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

DESCRIPCIÓN

Copolímero de bloques hidrogenado, composición de resina, adhesivo sensible a la presión, adhesivo, objeto moldeado, recipiente de envase para líquidos, instrumento médico, tubo médico, miembro de esquina para sellante de intemperie y sellante de intemperie

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un copolímero de bloques hidrogenado, una composición de resina que contiene el copolímero de bloques hidrogenado, un adhesivo sensible a la presión, un adhesivo, un artículo moldeado, un recipiente de envase para líquidos, un instrumento médico, un tubo médico, un miembro de esquina para sellante de intemperie y un sellante de intemperie.

10 Técnica anterior

15

20

25

50

Hasta la fecha, se han propuesto diversos copolímeros de bloques hidrogenados, que contienen un bloque polimérico (A) que consiste principalmente en una unidad estructural procedente de un compuesto vinílico aromático y un bloque polimérico (B) que consiste principalmente en una unidad estructural procedente de un compuesto de dieno conjugado y en el que el doble enlace carbono-carbono procedente de la unidad estructural derivada del compuesto de dieno conjugado se encuentra hidrogenado, y se usan como alternativas a caucho vulcanizado y poli(cloruro de vinilo) en la producción de diversos artículos moldeados. Las poli(resinas olefínicas) son excelentes en cuanto a resistencia a aceite, resistencia térmica, resistencia química y similares, pero son pobres en cuanto a flexibilidad, transparencia y resistencia a impacto y, por consiguiente, mediante la adición del copolímero de bloques hidrogenado anteriormente mencionado a las mismas, la composición de poli(resina olefínica) resultante se usa en una amplia gama de aplicaciones para el transporte de alimentos, miembros de aparatos electrodomésticos, uso médico etc.

Por ejemplo, el documento PTL 1 divulga un tubo producido por medio de moldeo de una composición de resina que contiene un copolímero de bloques hidrogenado en el que el contenido de bloque polimérico (A) que consiste principalmente en una unidad estructural procedente de un compuesto vinílico aromático es de un 5 a un 40 % en masa, un copolímero de bloques hidrogenado en el que el contenido del bloque polimérico (A) es de un 10 a un 40 % en masa y que difiere del copolímero de bloques hidrogenado anterior en la temperatura de transición vítrea, y una poli(resina olefínica), y divulga un instrumento médico que usa el tubo. El documento PTL 2 divulga un tubo que contiene un elastómero termoplástico estirénico en el que el contenido del bloque polimérico (A) que contiene un compuesto aromático es de un 5 a un 40 % en masa y una poli(resina propilénica) en una relación específica en masa, y divulga un instrumento médico que usa el tubo. El documento PTL 3 divulga una composición de resina preparada por medio de mezcla de un copolímero de bloques hidrogenado específico que tiene un contenido de compuesto vinílico aromático de un 10 a un 40 % en masa, y una poli(resina propilénica) y un instrumento médico formado por la composición.

Listado de citas

Bibliografía de patente

35 PTL 1: Patente Japonesa 5043947

PTL 2: Documento WO 2010/104068

PTL 3: Documento JP 10-67894-A

Sumario de la invención

Problema técnico

Como se ha descrito anteriormente, se han propuesto diversos tipos de copolímeros de bloques hidrogenados y composición de resina que usan los copolímeros de bloques hidrogenados y especialmente para su uso en instrumentos médicos, una propiedad resistente a la aparición de deformación excesiva tal como pandeo o similar tras el plegado en un anillo o arco durante el moldeo para dar lugar a tubos (resistencia a la torsión) resulta importante además de la flexibilidad, y una mejora adicional de rendimiento resulta deseable. Además, no solo se requiere aptitud de moldeo sino también, en el caso en que se moldee la composición de resina para su uso en recipientes de envase para líquidos para uso médico o similar, resulta deseable que la composición sea excelente en cuanto a flexibilidad, transparencia y aptitud de moldeo y que, además y desde el punto de vista de su resistencia a la rotura, el recipiente sea excelente en cuanto a resistencia mecánica y su morfología de propagación de fisuras resulte favorable.

Las tecnologías de las técnicas anteriormente mencionadas son excelentes en algunos de los rendimientos pero podrían no satisfacer ni la aptitud de moldeo ni la resistencia mecánica, al tiempo que se mejora más la flexibilidad y la resistencia a la torsión, y resulta deseable desarrollar una composición de resina capaz de cumplir estos rendimientos de manera bien equilibrada.

Además, por ejemplo, desde el punto de vista de aplicabilidad a adhesivos sensibles a la presión y adhesivos y también

a otros usos en una amplia gama, también resulta deseable desarrollar una composición de resina excelente en cuanto a adhesividad sensible a la presión, adhesividad, resistencia a la intemperie, etc.

Dada la situación, un objetivo de la presente invención es proporcionar un copolímero de bloques hidrogenado capaz de proporcionar una composición de resina que tenga buena aptitud de moldeo y suficiente resistencia mecánica, excelente flexibilidad, resistencia a la torsión y transparencia, y excelente adhesividad sensible a la presión; adhesividad y resistencia a la intemperie, para proporcionar una composición de resina que contenga un copolímero de bloques hidrogenado, y para proporcionar un adhesivo sensible a la presión, un adhesivo, un artículo moldeado, un recipiente de envase para líquidos, un instrumento médico, un tubo médico, un miembro de esquina para sellante de intemperie y un sellante de intemperie, que se pueda obtener por medio del uso de la misma.

10 Solución al problema

15

30

45

50

Como resultado de estudios diligentes, los presentes inventores han descubierto que un copolímero de bloques hidrogenado en el que al menos el contenido de un bloque polimérico (A) que consiste principalmente en una unidad estructural procedente de un compuesto vinílico aromático se encuentra dentro de un intervalo específico, y el contenido total del enlace-1,2 y enlace-3,4 en el bloque polimérico (B) que tiene una unidad estructural específica y la tasa de hidrogenación del mismo se encuentran dentro de un intervalo específico, y que tiene un peso molecular promedio expresado en peso específico, puede solucionar los problemas anteriormente mencionados y han completado la presente invención.

Específicamente, la presente invención se refiere a los siguientes [1] a [28]:

- [1] Un copolímero de bloques hidrogenado preparado por medio de hidrogenación de un copolímero de bloques que contiene al menos un bloque polimérico (A) que consiste principalmente en una unidad estructural procedente de un compuesto vinílico aromático, y un bloque polimérico (B) que consiste principalmente en una unidad estructural procedente de isopreno, una unidad estructural procedente de butadieno, o una unidad estructural procedente de una mezcla de isopreno y butadieno, en la que:
- el contenido del bloque polimérico (A) es de un 1 % en masa o más y menos de un 5 % en masa con respecto a la cantidad total del copolímero de bloques hidrogenado, el contenido total de enlace-1,2 y enlace-3,4 en el bloque polimérico (B) es de un 30 a un 85 % en moles, la tasa de hidrogenación del bloque polimérico (B) es de un 80 % en moles o más, y el peso molecular promedio expresado en peso del copolímero de bloques hidrogenado es de 150.000 a 80.000.
 - [2] El copolímero de bloques hidrogenado del punto [1] anterior, en el que el peso molecular promedio expresado en peso de al menos un bloque polimérico (A) del bloque polimérico (A) es de 3.000 a 15.000.
 - [3] El copolímero de bloques hidrogenado del punto [1] o [2] anterior, en el que el peso molecular promedio expresado en peso de al menos un bloque polimérico (A) del bloque polimérico (A) es de 300 a 2.500.
 - [4] El copolímero de bloques hidrogenado del punto [1] o [3] anterior, en el que el peso molecular total promedio expresado en peso del bloque polimérico (A) es de 3.500 a 15.000.
- 35 [5] El copolímero de bloques hidrogenado del punto [1] o [4] anterior, en el que el peso molecular total promedio expresado en peso del bloque polimérico (A) es de 4.500 a 15.000.
 - [6] El copolímero de bloques hidrogenado de cualquiera de los puntos [1] a [5] anteriores, que es un copolímero de tribloque lineal o un copolímero de dibloque.
- [7] El copolímero de bloques hidrogenado del punto [6] anterior, que es un copolímero de tribloque que tiene dos bloques poliméricos (A) anteriores y un bloque polimérico anterior (B) del tipo A-B-A (en el que A es el bloque polimérico (A) y B es el bloque polimérico (B)).
 - [8] El copolímero de bloques hidrogenado de cualquiera de los puntos [1] a [7] anteriores, en el que el bloque polimérico (B) es un bloque polimérico que consiste principalmente en una unidad estructural procedente de una mezcla de isopreno y butadieno, y la relación de mezcla de isopreno y butadieno es, como relación molar, isopreno/butadieno = de 10/90 a 90/10.
 - [9] Una composición de resina que contiene (a) el copolímero de bloques hidrogenado de cualquiera de los puntos [1] a [8] anteriores, y (b) una poli(resina olefínica), en la que la relación de contenido del componente (a) con respecto al componente (b) [(a)/(b)] es, como relación en masa, de 1/99 a 99/1.
 - [10] La composición de resina del punto [9] anterior, en la que el componente (a) contiene un copolímero de bloques hidrogenado en el que el peso molecular promedio expresado en peso del bloque polimérico (A) es de 3.500 a 7.000 y el copolímero de bloques hidrogenado en el que el peso molecular total promedio expresado en peso del bloque polimérico (A) es mayor que 7.000 y 15.000 o menos.
 - [11] La composición de resina del punto [9] o [10] anterior, en el que la olefina que constituye el componente (b) es

una olefina que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

5

15

- [12] La composición de resina de cualquiera de los puntos [9] a [11] anteriores, en el que el componente (b) es una poli(resina propilénica) seleccionada entre el grupo que consiste en un homopolipropileno, un copolímero aleatorio de propileno-etileno, un copolímero de bloques de propileno-etileno, un copolímero aleatorio de propileno-buteno, un copolímero aleatorio de propileno-etileno, un copolímero aleatorio de propileno-penteno, un copolímero aleatorio de propileno-etileno-penteno, un copolímero aleatorio de propileno-etileno-penteno y un copolímero aleatorio de propileno-etileno-hexeno.
- [13] La composición de resina de cualquiera de los puntos [9] a [12] anteriores, en la que el componente (b) es una poli(resina olefínica) que contiene un grupo polar.
- [14] La composición de resina del punto [13] anterior, en la que el grupo polar es al menos un seleccionado entre el grupo que consiste en grupo (met)acriloiloxi, un grupo hidroxi, un grupo amida, un átomo de halógeno, un grupo carboxi, un grupo éster representado por –COOR (R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono) y un grupo de anhídrido de ácido.
 - [15] Un adhesivo sensible a la presión que contiene el copolímero de bloques hidrogenado de cualquiera de los puntos [1] a [8] anteriores.
 - [16] Un adhesivo que contiene la composición de resina de cualquiera de los puntos [9] a [14] anteriores.
 - [17] Un artículo moldeado que contiene al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un material cerámico, un metal, una resina polar y una poli(resina olefínica), y el adhesivo del punto [16] anterior.
- [18] Un recipiente de envase para líquidos que contiene una capa formada por la composición de resina de cualquiera de los puntos [9] a [14] anteriores.
 - [19] El recipiente de envase para líquidos del punto [18] anterior, que está formado por un laminado de al menos tres capas que tiene una capa interna, una capa intermedia y una capa externa, en el que al menos una capa de la capa interna, la capa intermedia y la capa externa está formada por la composición de resina de cualquiera de los puntos [9] a [14] anteriores.
- 25 [20] El recipiente de envase para líquidos del punto [19] anterior, en el que tanto la capa interna como la capa intermedia o una capa cualquiera de la capa interna o la capa intermedia está formada por la composición de resina de cualquiera de los puntos [9] a [14] y en el que:
 - el punto de fusión MP_{in} del componente de resina que constituye la capa interna y el punto de fusión MP_{med} del componente de resina que constituye la capa intermedia cumplen la siguiente expresión:

 $MP_{in} < MP_{med}$

[21] El recipiente de envase para líquidos de los puntos [19] o [20] anteriores, en el que la capa interna está formada por la composición de resina de cualquiera de los puntos [9] a [14] anteriores, y el punto de fusión MP_{in} del componente de resina que constituye la capa interna y el punto de fusión MP_{ext} del componente de resina que constituye la capa externa cumplen la siguiente expresión:

 $0 < MP_{ext} - MP_{in} \le 50.$

- [22] El recipiente de envase para líquidos de cualquiera de los puntos [19] a [21] anteriores, en el que la capa interna está formada por la composición de resina de cualquiera de los puntos [9] a [14].
- [23] El recipiente de envase para líquidos de cualquiera de los puntos [19] a [22], en el que el espesor de cada capa es de 5 a 30 µm en la capa interna, de 100 a 300 µm en la capa intermedia, y de 15 a 120 µm en la capa externa.
- 40 [24] Un instrumento médico, que está formado por la composición de resina de cualquiera de los puntos [9] a [14].
 - [25] Un tubo médico, que está formado por la composición de resina de cualquiera de [9] a [14].
 - [26] Una composición de resina que contiene (I) el copolímero de bloques hidrogenado de cualquiera de los puntos [1] a [8] anteriores, (II) una poli(resina olefínica) y (III) un agente suavizante.
- [27] Un miembro de esquina para sellante de intemperie, que tiene una parte formada por la composición de resina del punto [26] anterior.
 - [28] Un sellante de intemperie, que tiene un miembro que tiene una parte formada por la composición de resina del punto [26] anterior.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un copolímero de bloques hidrogenado capaz de proporcionar una composición de resina que tenga buena aptitud de moldeo y suficiente resistencia mecánica, excelente flexibilidad, resistencia a la torsión y transparencia, excelente adhesividad sensible a la presión, adhesividad y resistencia a la intemperie. Como presenta las propiedades anteriormente mencionadas, el copolímero de bloques hidrogenado de la presente invención y la composición de resina que contiene el copolímero de bloques hidrogenado pueden proporcionar, en particular, un adhesivo sensible a la presión, un adhesivo, un artículo moldeado, un recipiente de envase para líquidos, un instrumento médico, un tubo médico, un miembro de esquina para sellante de intemperie y un sellante de intemperie.

10 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una fotografía, tal y como se toma con microscopio electrónico de transmisión, o una estructura con separación de fases de la composición de resina del Ejemplo 1.

La Figura 2 es una fotografía, tal y como se toma con microscopio electrónico de transmisión, o una estructura con separación de fases de la composición de resina obtenida en el Ejemplo Comparativo 6.

La Figura 3 es una fotografía tomada con un microscopio electrónico de transmisión durante la observación de la morfología de propagación de fisuras del Ejemplo 35.

La Figura 4 son vistas esquemáticas que muestran cada una de ellas una parte de observación de morfología de propagación de fisuras de un recipiente de envase para líquidos en los Ejemplos 35 a 38 y Ejemplos Comparativos 23 a 25, y una morfología de propagación de fisuras.

20 Descripción de las realizaciones

[Componente (a): copolímero de bloques hidrogenado]

El copolímero de bloques hidrogenado de la presente invención [en lo sucesivo denominado copolímero (a) de bloques hidrogenado] es uno preparado por medio de hidrogenación de un copolímero de bloques que contiene al menos un bloque polimérico (A) que consiste principalmente en una unidad estructural procedente de un compuesto vinílico aromático (en lo sucesivo abreviado como unidad de compuesto vinílico aromático) y un bloque polimérico (B) que consiste principalmente en una unidad estructural procedente de isopreno (en lo sucesivo abreviado como unidad de isopreno), una unidad estructural procedente de butadieno (en lo sucesivo abreviado como unidad de butadieno) o una unidad estructural procedente de una mezcla de isopreno y butadieno (en lo sucesivo abreviado como unidad de isopreno/butadieno).

A continuación, el bloque polimérico (A) y el bloque polimérico (B) se describen en secuencia.

(Bloque polimérico (A))

25

35

40

45

50

El bloque polimérico (A) consiste principalmente en una unidad de compuesto vinílico aromático. En este caso, "que consiste principalmente en" significa que el bloque polimérico (A) contiene un compuesto vinílico aromático en una relación de un 50 % en masa o más, basado en la masa total del bloque polimérico (A). El contenido de unidad de compuesto vinílico aromático en el bloque polimérico (A) es preferentemente de un 70 % en masa o más, basado en la masa total del bloque polimérico (A), más preferentemente de un 90 % en masa o más, incluso más preferentemente de un 95 % en masa o más, y puede ser sustancialmente de un 100 % en masa.

Los ejemplos de compuesto vinílico aromático de una materia prima para constituir el bloque polimérico (A) incluyen estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, α -metilestireno, β -metilestireno, 2,4-dimetilestireno, α -metil-o-metilestireno, α -metilestireno, α -cloro-o-cloroestireno, α -clor

No obstante, con tal de no interferir con los objetivos y efectos de la presente invención, el bloque polimérico (A) puede contener una unidad estructural derivada de cualquier otro monómero insaturado diferente de los compuestos vinílicos aromáticos (en lo sucesivo abreviado como otra unidad monomérica insaturada) en una relación de un 10 % en masa o menos. Los ejemplos del otro monómero insaturado incluyen al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste

en butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, isobutileno, metacrilato de metilo, éter metil vinílico, N-vinilcarbazol, β -pineno, 8,9-p-menteno, dipenteno, metilnorborneno, 2-metilentetrahidrofurano, etc. El modo de unión no está limitado de forma específica, y puede ser cualquiera de los aleatorios o ahusados.

El copolímero (a) de bloques hidrogenado de la presente invención puede contener al menos un bloque polimérico (A) anterior. En el caso presente, el copolímero (a) de bloques hidrogenado contiene 2 o más bloques poliméricos (A), estos bloques poliméricos (A) pueden ser iguales o diferentes. En la presente descripción, la expresión "bloques poliméricos diferentes" significa que al menos una de las unidades monoméricas que constituyen el bloque polimérico, el peso molecular promedio expresado en peso, la distribución de peso molecular, la estereo-regularidad y en el caso en el que el bloque contenga unidades monoméricas plurales, la relación de unidades monoméricas y modo de copolimerización (aleatorio, gradiente, bloque) difiere entre los bloques.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

En el bloque polimérico (A) que tiene el copolímero (a) de bloques hidrogenado, el peso molecular promedio expresado en peso de al menos un bloque polimérico (A) es preferentemente de 3.000 a 15.000, más preferentemente de 3.000 a 12.000. Cuando el copolímero (a) de bloques hidrogenado tiene al menos un bloque polimérico (A) cuyo peso molecular promedio expresado en peso se encuentra dentro del intervalo anterior, la resistencia mecánica de la composición de resina que contiene el copolímero (a) de bloques hidrogenado aumenta más y, adicionalmente, la composición resulta excelente en cuanto a aptitud de conformación de película y aptitud de conformación del tubo.

Como una realización de la presente invención y desde el punto de vista de rebajar la temperatura de moldeo, el peso molecular promedio expresado en peso de al menos un bloque polimérico (A) en el bloque polimérico (A) que tiene el copolímero (a) de bloques hidrogenado, es preferentemente de 300 a 2.500, más preferentemente de 300 a 2.000, incluso más preferentemente de 300 a 1.200. La presente realización resulta especialmente apropiada para la producción de tubos, y es excelente como realización de un tubo médico, etc.

Además, desde el punto de vista de resistencia mecánica y desde el punto de vista de rebajar la temperatura de moldeo para mantener una tensión de fusión predeterminada en el moldeo, preferentemente el copolímero tiene tanto un bloque polimérico (A) que tiene un peso molecular promedio expresado en peso de 3.000 a 15.000 (preferentemente de 3.000 a 6.000) y un bloque polimérico (A) que tiene un peso molecular promedio expresado en peso de 300 a 2.500 (preferentemente de 1.300 a 2.500) y más preferentemente tiene cada uno en el extremo molecular de los tribloques, y también en estos casos, la realización resulta especialmente excelente como realización de tubos médicos y similares, tales como los mencionados con anterioridad.

El peso molecular total promedio expresado en peso del bloque polimérico (A) que tiene el copolímero (a) de bloques hidrogenado es, desde el punto de vista de resistencia mecánica, adhesividad sensible a la presión y adhesividad, preferentemente de 3.500 a 15.000, más preferentemente de 4.500 a 15.000, incluso más preferentemente de 4.500 a 12.000, aún más preferentemente de 5.000 a 11.000, y lo más preferentemente de 8.000 a 11.000.

En la presente invención, desde el punto de vista de equilibrio entre aptitud de moldeo, flexibilidad, resistencia mecánica y resistencia a la torsión, también es preferible usar, como copolímero (a) de bloques hidrogenado, una combinación de un copolímero de bloques hidrogenado en el que el peso molecular total promedio expresado en peso del bloque polimérico (A) sea de 3.500 a 7.000 y un copolímero de bloques hidrogenado en el que el peso molecular total promedio expresado en peso del bloque polimérico (A) sea mayor que 7.000 y 15.000 o menor.

El peso molecular total promedio expresado en peso del bloque polimérico (A) significa, en caso de que el copolímero (a) de bloques hidrogenado contenga dos o más bloques poliméricos (A), el peso molecular total promedio expresado en peso del mismo, pero significa, en caso de que el copolímero (a) de bloques hidrogenado contenga únicamente un bloque polimérico (A), el peso molecular promedio expresado en peso del bloque polimérico (A). Cuando el peso molecular total promedio expresado en peso del bloque polimérico (A) que tiene el copolímero (a) de bloques hidrogenado se encuentra dentro del intervalo anterior, la resistencia mecánica del copolímero de bloques hidrogenado (a) es más elevada.

El "peso molecular promedio expresado en peso" comentado en la descripción y en las reivindicaciones es en otro lado un peso molecular promedio expresado en peso equivalente de poliestireno convencional, medido a través de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) y es, de manera más precisa, un valor medido de acuerdo con el método descrito en la sección de Ejemplos. El peso molecular promedio expresado en peso del bloque polimérico (A) que tiene el copolímero (a) de bloques hidrogenado se puede determinar por medio de análisis del líquido cuya muestra se toma en todo momento después de la polimerización, para proporcionar cada bloque polimérico en el proceso de producción. Por ejemplo, en caso de un copolímero de tribloque que tiene la estructura A-B-A, el primer bloque polimérico A y el bloque polimérico B se analizan para medir el peso molecular promedio expresado en peso del los mismos, de acuerdo con el método anteriormente mencionado, y mediante sustracción de éstos a partir del peso molecular promedio expresado en peso del copolímero (a) de bloques hidrogenado, es posible determinar el peso molecular promedio expresado en peso del segundo bloque polimérico (A). Otro método para el caso del copolímero de tribloque que tiene la estructura A-B-A, se puede calcular el peso molecular promedio expresado en peso del bloque polimérico (A) a partir del peso molecular promedio expresado en peso del copolímero (a) de bloques hidrogenado y el contenido total del bloque polimérico (A), tal y como se confirma por medio de RMN-¹H, en la que se calcula el peso molecular promedio expresado en peso del primer bloque polimérico (A) desactivado a través de GPC, y mediante

sustracción del mismo, se puede obtener el peso molecular promedio expresado en peso del segundo bloque polimérico (A).

En el copolímero (a) de bloques hidrogenado de la presente invención, el contenido del bloque polimérico (A) (en caso de que el copolímero tenga bloques poliméricos (A) plurales, el contenido total de los mismos) es de un 1 % o más y menos de un 5 % en masa, con respecto a la suma total del copolímero (a) de bloques hidrogenado. Cuando el contenido del bloque polimérico (A) se encuentra dentro del intervalo anterior, el copolímero (a) de bloques hidrogenado puede resultar más excelente en cuanto a flexibilidad y resistencia a la torsión. El contenido del bloque polimérico (A) es preferentemente de un 1 % en masa o más y un 4,5 % en masa o menos, más preferentemente un 2 % en masa o más y un 4,5 % en mása o mása o mása y un 4,5 % en mása o mása o mása y un 4,5 % en mása o mása y un 4

El contenido del bloque polimérico (A) en el copolímero (a) de bloques hidrogenado es un valor medido a través de espectrometría de RMN-1H, y más precisamente, un valor medido de acuerdo con el método descrito en la sección de Ejemplos.

(Bloque polimérico (B))

10

45

50

55

El bloque polimérico (B) consiste principalmente en una unidad de isopreno, una unidad de butadieno, o unidades de isopreno y butadieno. En este caso, "que consiste principalmente en" significa que el bloque polimérico (B) contiene la unidad estructural anteriormente mencionada en una relación de un 50 % en masa o más, basado en la masa total del bloque polimérico (B). El contenido de la unidad estructural procedente de isopreno y/o butadieno en el bloque polimérico (B) es más preferentemente de un 70 % en masa o más, basado en la masa total del bloque polimérico (B), más preferentemente de un 90 % en masa o más, incluso más preferentemente de un 95 % en masa o más, y puede ser sustancialmente de un 100 % en masa.

El bloque polimérico (B) puede además contener, como unidad estructural procedente de un compuesto de dieno conjugado excepto isopreno y butadieno, por ejemplo, una unidad estructural procedente de al menos uno seleccionado entre 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, etc.

25 Como se ha descrito anteriormente, el bloque polimérico (B) consiste principalmente en una unidad de isopreno, una unidad de butadieno, o unidades de isopreno y butadieno, y preferentemente consiste principalmente en unidad de butadieno o unidades de isopreno y butadieno desde el punto de vista de que la resistencia mecánica (especialmente la elasticidad de caucho) de la composición de resina que contiene el copolímero (a) de bloques hidrogenado sea excelente. Además, consistir principalmente en unidades de isopreno y butadieno resulta más preferido, ya que en la composición de resina que contiene el copolímero (a) de bloques hidrogenado y la poli(resina de olefina) (b) que se 30 menciona a continuación, la compatibilidad de los dos componentes (a) y (b) se ve mejorada. La relación de mezcla de isopreno y butadieno no está específicamente limitada, sino que, desde el punto de vista de ventajas de rendimiento, la relación molar de los mismos es preferentemente de isopreno/butadieno = de 10/90 a 90/10, más preferentemente de 30/70 a 70/30, incluso más preferentemente de 40/60 a 60/40. En caso de que el bloque polimérico 35 (B) tenga una constitución que consista principalmente en unidades de isopreno y butadieno, el modo de unión del mismo no está específicamente limitado, y puede ser aleatorio, ahusado, completamente alterno, en forma de bloques total o parcial, o puede ser en forma de una combinación de dos o más de éstos.

Con respecto al modo de unión de isopreno y butadieno para constituir el bloque polimérico (B), butadieno puede adoptar enlace-1,2 o enlace-1,4, e isopreno puede adoptar enlace-1,2, enlace-3,4 o enlace-1,4. En el copolímero (a) de bloques hidrogenado de la presente invención, el contenido total de enlace-1,2 y enlace-1,3 en el bloque polimérico (B) debe ser de un 30 a un 85 % en moles. Cuando el contenido total del enlace-1,2 y el enlace-3,4 en el bloque polimérico (B) es mayor de un 85 % en moles, la temperatura de transición vítrea (Tg) del copolímero (a) de bloques hidrogenado resultante puede ser demasiado elevada y, si es así, el artículo moldeado tal como una película, un tubo o similar que usa la composición de resina que contiene el copolímero (a) de bloques hidrogenado puede perder flexibilidad, y especialmente durante el uso en un área fría, el artículo moldeado puede perder flexibilidad. Por otra parte, cuando el contenido total del enlace-1,2 y del enlace-3,4 en el bloque polimérico (B) es menor de un 30 % en moles, la compatibilidad del copolímero (a) de bloques hidrogenado y la poli(resina olefínica) (b) a mencionar a continuación en la composición que contiene los dos sería insuficiente y, por tanto, el efecto de flexibilización se perdería y la transparencia resultaría insuficiente. En caso de que el bloque polimérico (B) esté formado por butadieno solo, la frase "el contenido total de enlace-1,2 y enlace-3,4 es de 30 a 85 moles" anteriormente mencionada se debe considerar como sustituida por "el contenido del enlace-1,2 es de un 30 a un 85 % en moles".

El contenido total de enlace-1,2 y enlace-3,4 en el bloque polimérico (B) debe ser de 30 a 85 moles, pero es preferentemente de un 45 a un 80 % en moles, más preferentemente de un 55 a un 75 % en moles. El contenido de enlace-1,2 y enlace-3,4 es un valor calculado a través de RMN-1H de acuerdo con el método descrito en la sección de Eiemplos.

En la presente descripción, en caso de que el bloque polimérico (B) contenga una unidad de isopreno, la cantidad total de enlace-1,2 y la cantidad de enlace-3,4 se puede denominar la cantidad de enlace vinílico, y en el caso de que el bloque polimérico (B) consista en una unidad de butadieno, la cantidad de enlace-1,2 se puede denominar cantidad

de enlace vinílico.

25

30

40

45

50

55

La temperatura de transición vítrea del bloque polimérico (B) es preferentemente de -50 a 30 °C, más preferentemente de -40 a 10 °C, incluso más preferentemente de -40 a 0 °C. Cuando la temperatura de transición vítrea del bloque polimérico (B) es menor de -50 °C, la compatibilidad del copolímero (a) de bloques hidrogenado resultante y la poli(resina olefínica) (b) a mencionar a continuación empeoran, y además, la flexibilidad, la transparencia y la resistencia a la torsión de la composición de resina resultante también se reducen; pero por otra parte, cuando es mayor que 30 °C, la resistencia a impacto a baja temperatura de la composición de resina se reduce de manera desfavorable. La temperatura de transición vítrea de la presente descripción significa una temperatura de transición vítrea medida con un calorímetro de barrido diferencial a una tasa de calentamiento de 10 °C/minuto.

Con tal de no interferir con el objetivo y el efecto de la presente invención, el bloque polimérico (B) puede contener una unidad estructural procedente de cualquier otro monómero diferente de una unidad de isopreno y una unidad de butadieno, de forma generalmente preferida dentro de una relación de un 30 % en masa o menos, basado en la masa total del bloque polimérico (B), más preferentemente un 10 % en masa o menos. Los ejemplos preferidos del otro monómero de polimerización incluyen al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos vinílicos aromáticos tales como estireno, α-metilestireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, p-t-butilestireno, 2,4-dimetilestireno, vinilnaftaleno, vinilantraceno, etc.; así como también metacrilato de metilo, éter metil vinílico, N-vinilcarbazol, β-pineno, 8,9-p-menteno, dipenteno, metilennorborneno, 2-metilentetrahidrofurano, etc. En caso de que el bloque polimérico (B) contenga una unidad estructural procedente de cualquier otro monómero de polimerización diferente de una unidad de isopreno y una unidad de butadieno, el modo de unión de los mismos no está específicamente limitado, y puede ser cualquiera de uno aleatorio o ahusado.

El copolímero de bloques hidrogenado (a) de la presente invención puede contener al menos un bloque polimérico (B) anterior. En caso de que el copolímero (a) de bloques hidrogenado tenga dos o más bloques poliméricos (B), estos bloques poliméricos (B) pueden ser iguales o diferentes.

Desde el punto de vista de resistencia térmica, resistencia a la intemperie, transparencia y compatibilidad con la poli(resina olefínica) (b) a mencionar a continuación, la tasa de hidrogenación del bloque polimérico (B) es de un 80 % en moles o más. La tasa de hidrogenación del bloque polimérico (B) es más preferentemente de un 85 % en moles o más, incluso más preferentemente de un 90 % en moles o más. La hidrogenación dentro del intervalo del enlace doble carbono-carbono que tiene el bloque polimérico (B) mejora la resistencia térmica, resistencia a la intemperie, transparencia y compatibilidad con la poli(resina olefínica) (B) y, por tanto, la composición de resina resultante se vuelve útil para diversas aplicaciones tales como adhesivos sensibles a la presión, adhesivos, sellantes de intemperie, recipientes de envase para líquidos, instrumentos médicos, tubos médicos, etc.

La tasa de hidrogenación es un valor calculado a través de espectrometría de RMN-¹H a partir de la cantidad de doble enlace carbono-carbono en la unidad estructural procedente del compuesto de dieno conjugado en el polímero (B), y se describen condiciones más detalladas en la sección de Ejemplos.

35 (Modo de unión de bloque polimérico (A) y bloque polimérico (B))

En el copolímero (a) de bloques hidrogenado, el bloque polimérico (A) y el bloque polimérico (B) se unen uno con el otro, pero su modo de unión no está específicamente limitado y puede ser cualquiera de un modo de unión lineal, ramificado o radial, o una combinación de dos o más de ellos. Sobre todo, el modo de unión del bloque polimérico (A) y el bloque polimérico (B) es preferentemente lineal, y los ejemplos del mismo incluyen, cuando el bloque polimérico (A) viene representado por A y el bloque polimérico (B) viene representado por B, un copolímero de dibloque representado por A-B-A-B, un copolímero de tribloque representado por A-B-A-B, un copolímero de pentabloque representado por A-B-A-B-A, un copolímero de tipo (A-B)n-X (en el que X representa un residuo de agente de acoplamiento y n representa un número entero de 3 o más), etc. Sobre todo, se prefiere un copolímero de tribloque lineal o un copolímero de dibloque, y preferentemente se usa un copolímero de tribloque de tipo A-B-A desde el punto de vista de flexibilidad de la composición de resina que contiene el copolímero (a) de bloques hidrogenado y la facilidad de producción del copolímero.

En este caso, en la presente descripción, en el caso en el que los bloques del mismo tipo de polímero se unan linealmente por medio del agente de acoplamiento difuncional o similar, todos los bloques poliméricos de unión se tratan como un bloque polimérico. Por consiguiente, incluyendo las ejemplificaciones anteriormente mencionadas, el bloque polimérico, a expresar de forma estrictamente técnica como Y-X-Y (en la que X representa un residuo de acoplamiento), se expresa como Y en su conjunto, exceptuando el caso en el que se debe diferenciar específicamente de un bloque Y polimérico individual. En la presente descripción, el bloque polimérico de este tipo que contiene un residuo de agente de acoplamiento se trata como el anterior y, por tanto, por ejemplo, un copolímero de bloques que contenga un residuo de agente de acoplamiento y que se tiene que expresar estrictamente como A-B-X-B-A (en la que X representa un residuo de agente de acoplamiento) se expresa como A-B-A y se trata como un ejemplo de un copolímero de tribloque.

El copolímero (a) de bloques hidrogenado puede contener, dentro de un intervalo que no limite el objetivo de la presente invención, un bloque polimérico (C) de cualquier otro monómero de polimerización diferente de los de bloque

polimérico (A) y bloque polimérico (B). En caso de que el bloque polimérico (C) venga representado por C, la estructura del copolímero de bloques incluye un copolímero de tribloque de tipo A-B-C, un copolímero de tetrabloque de tipo A-B-C-A, un copolímero de tetrabloque de tipo A-B-A-C, etc.

El peso molecular promedio expresado en peso del copolímero (a) de bloques hidrogenado es de 150.000 a 800.000, preferentemente de 150.000 a 600.000, más preferentemente de 170.000 a 500.000, incluso más preferentemente de 180.000 a 500.000, y lo más preferentemente de 190.000 a 450.000. Presentando un peso molecular promedio expresado en peso que se encuentra dentro del intervalo anterior, el copolímero (a) de bloques hidrogenado de la presente invención es excelente en cuanto a aptitud de moldeo y tiene una resistencia mecánica suficiente aunque el contenido de bloque polimérico (A) del mismo sea de un 1 % en masa o más y menos de un 5 % en masa, y además, la composición de resina que contiene el copolímero (a) de bloques hidrogenado también puede ser excelente en cuanto a aptitud de moldeo y resistencia mecánica. En particular, para uso en tubos tales como tubos médicos y similares, el peso molecular promedio expresado en peso del copolímero (a) de bloques hidrogenado es, desde el punto de vista de rebajar la temperatura de moldeo del tubo, preferentemente de 150.000 a 350.000, más preferentemente de 150.000 a 300.000, incluso más preferentemente de 150.000 a 260.000, todavía más preferentemente de 170.000 a 260.000.

La distribución de peso molecular (peso molecular promedio expresado en peso/peso molecular promedio expresado en número) del copolímero (a) de bloques hidrogenado es, aunque no se limita específicamente a ello, preferentemente de 1,0 a 1,8, más preferentemente de 1,0 a 1,6, incluso más preferentemente de 1,0 a 1,4. Presentando una distribución de peso molecular que se encuentra dentro del intervalo, el copolímero (a) de bloques hidrogenado es excelente en cuanto a resistencia mecánica y, además, los componentes de bajo peso molecular apenas sufren sangrado fuera del artículo moldeado del mismo.

Con tal de no limitar el objetivo y efecto de la presente invención, el copolímero (a) de bloques hidrogenado puede tener uno o más tipos de grupos funcionales tales como un grupo carboxi, un grupo hidroxi, un grupo de anhídrido de ácido, un grupo amino, un grupo epoxi y similares, en la cadena molecular y/o en el extremo molecular, o puede no tener un grupo funcional.

La fluidez del copolímero (a) de bloques hidrogenado es, desde el punto de vista de mejorar la aptitud de moldeo de la composición de resina que contiene el copolímero (a) de bloques hidrogenado, preferentemente tal como el caudal de fluidez de la misma tal y como se mide a 230 °C y a 21,6 N de 0,01 a 300 g/10 minutos. En caso de formación de acuerdo con el método de boquilla con forma de T o método de inflado, el caudal de fluidez es más preferentemente de 0,01 a 100 g/10 minutos, y en caso de moldeo de tubo o moldeo por inyección de acuerdo con un método de extrusión, el caudal de fluidez es más preferentemente de 0,1 a 100 g/10 minutos. En la presente descripción, el "caudal de fluidez" es un valor medido de acuerdo con JIS K 7210 (1999).

(Método de producción para el copolímero de bloques hidrogenado (a))

10

15

20

25

30

35

45

El copolímero (a) de bloques hidrogenado se puede producir de acuerdo con un método de polimerización en disolución, un método de polimerización en emulsión, un método de polimerización en fase sólida o similares. Sobre todo, se prefiere un método de polimerización en disolución, y, por ejemplo, se puede emplear un método conocido de un método de polimerización iónica de polimerización aniónica, polimerización catiónica o similar, o un método de polimerización por radicales o similar. Sobre todo, se prefiere un método de polimerización aniónica. En un método de polimerización aniónica, se añaden sucesivamente un compuesto vinílico aromático y un compuesto de dieno conjugado a un reactor en presencia de un disolvente, un iniciador de polimerización aniónico y opcionalmente una base de Lewis, para proporcionar un copolímero de tribloque, y opcionalmente se puede añadir un agente de acoplamiento y favorecer la reacción, y posteriormente se hidrogena el copolímero de bloques para proporcionar el copolímero (a) de bloques hidrogenado.

En el método anteriormente mencionado, se puede usar un compuesto orgánico de litio como iniciador de polimerización, y los ejemplos del mismo incluyen metil litio, etil litio, n-butil litio, sec-butil litio, terc-butil litio, pentil litio, etc. También se puede usar un compuesto de dilitio como iniciador de polimerización, y los ejemplos del mismo incluyen naftalen dilitio, dilitiohexibenceno, etc.

Los ejemplos del agente de acoplamiento incluyen diclorometano, dibromometano, dicloroetano, dibromoetano, dibromobenceno, benzoato de fenilo, etc.

La cantidad del iniciador de polimerización y el agente de acoplamiento a usar se pueden determinar de forma apropiada dependiendo del peso molecular promedio expresado en peso deseado del copolímero (a) de bloques hidrogenado deseado. En general, dicho iniciador tal como un compuesto de alquil litio, un compuesto de dilitio o similar se usa preferentemente en una relación de 0,01 a 2 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de monómero, tal como un compuesto vinílico aromático, butadieno, isopreno, etc. En caso de que se use un agente de acoplamiento, la cantidad del mismo a usar es preferentemente de 0,001 a 0,8 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de los monómeros.

Sin estar específicamente limitado, el disolvente puede ser uno cualquiera que tenga cualquier influencia negativa sobre la polimerización aniónica, y ejemplos del mismo incluyen hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano,

metilciclohexano, n-hexano, n-pentano, etc.; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, etc. La polimerización se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 0 a 100 °C, preferentemente de 10 a 70 °C, durante 0,5 a 50 horas, preferentemente de 1 a 30 horas.

Para controlar el contenido total del enlace-1,2 y el enlace-3,4 en el bloque polimérico (B) en el copolímero (a) de bloques hidrogenado para que sea de un 30 a un 85 % en moles y para controlar la temperatura de transición vítrea del bloque polimérico (B) para que sea de -50 a 30 °C, un método de adición de una base de Lewis como co-catalizador en la polimerización.

Los ejemplos de base de Lewis a emplear incluyen éteres tales como éter dimetílico, éter dietílico, tetrahidrofurano, etc.; éteres de glicol tales como éter dimetílico de etilen glicol, éter dimetílico de dietilen glicol, etc.; aminas tales como trietilamina, N,N,N',N'-tetrametilendiamina, N-metilmorfolina, etc. Se puede usar uno solo o dos o más tipos de estas bases de Lewis ya sea de forma individual o en forma combinada.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

La cantidad de base de Lewis a añadir se puede determinar dependiendo de la cantidad de unión de vinilo deseada de la unidad de isopreno y/o la unidad de butadieno que constituye el bloque polimérico (B). Por consiguiente, la cantidad de base de Lewis a añadir está, aunque no se limite estrictamente a la misma, generalmente dentro de un intervalo de 0,1 a 1.000 moles por átomo gramo de litio presente en el compuesto de alquil litio o el compuesto de dilitio a usar como iniciador de polimerización, preferentemente dentro de un intervalo de 1 a 100 moles.

Tras la polimerización de acuerdo con el método anteriormente mencionado, se añade un compuesto de hidrógeno activo tal como alcoholes, ácidos carboxílicos, agua o similares, al sistema para detener la reacción de polimerización, y posteriormente se hace reaccionar el polímero resultante para la hidrogenación (se hidrogena) en presencia de un catalizador de hidrogenación en un disolvente orgánico inerte. La hidrogenación se puede llevar a cabo bajo una presión de hidrógeno de 0,1 a 20 MPa, preferentemente de 0,5 a 15 MPa, más preferentemente de 0,5 a 5 MPa, a una temperatura de reacción de 20 a 250 °C, preferentemente de 50 a 180 °C, más preferentemente de 70 a 180 °C, durante un tiempo de reacción de generalmente 0,1 a 100 horas, preferentemente de 1 a 50 horas.

Los ejemplos de catalizador de hidrogenación incluyen níquel Raney; un catalizador heterogéneo con un metal tal como Pt, Pd, Ru, Rh, Ni o similares, sobre un soporte de una sustancia simple de carbono, alúmina, tierra diatomea o similares; un catalizador de Ziegler de una combinación de un compuesto de metal de transición y un compuesto de alguil aluminio, un compuesto de alguil litio o similares; un catalizador de metaloceno, etc.

El copolímero (a) de bloques hidrogenado obtenido de este modo se solidifica vertiendo el líquido de reacción de polimerización en metanol o similar, y posteriormente se calienta o se seca a presión reducida, o se procesa para separación de vapor vertiendo el líquido de reacción de polimerización en agua caliente junto con vapor para la retirada azeotrópica del disolvente, y posteriormente se calienta o se seca a presión reducida y, de este modo, se recoge.

En el copolímero (a) de bloques hidrogenado de la presente invención, el contenido del bloque polimérico (A) es extremadamente pequeño y, por tanto, de acuerdo con el método de separación de vapor anteriormente mencionado, el producto final con frecuencia resulta difícil de recoger. En tal caso, de manera favorable, se emplea un método de retirada de disolvente, usando un dispositivo de extrusión de multietapa de husillo gemelar, un dispositivo de extrusión purgado de husillo gemelar equipado con un husillo sinfín, o un dispositivo de extrusión purgado de husillo gemelar equipado con una bomba entre la punta del husillo y la parte de la boquilla del mismo.

Antes de la retirada de disolvente y la peletización a través del dispositivo de extrusión, se puede proporcionar una etapa en la que el disolvente se concentre parcialmente a través de evaporación instantánea usando un evaporador instantáneo. El método de evaporación instantánea no está específicamente limitado, y se puede llevar a cabo de acuerdo con un método común aplicable a una disolución polimérica. Por ejemplo, se puede mencionar un método para proporcionar calor suficiente para volatilizar el componente volátil seguido de alimentación a un tambor de vaporización instantánea que tiene presión controlada por medio de una válvula de vaporización instantánea, un método de alimentación de una disolución polimérica a un intercambiador de calor de tipo aleta de placa o un intercambiador de calor multitubular vertical directamente conectado a un tambor de vaporización instantánea, seguido de calentamiento del mismo para formar una espuma del componente volátil para el precalentamiento, o un método en el que en la evaporación instantánea de los componentes volátiles a partir de una disolución polimérica, se proporciona a la disolución el calor necesario para volatilizar los componentes volátiles y, a continuación, se introduce en un tambor de vaporización instantánea en el que la temperatura de la camisa en la parte de la fase de vapor se mantiene por encima de la temperatura de la disolución polimérica residual en la parte de la fase líquida tras la vaporización instantánea, y la temperatura de la camisa de la parte de fase líquida se mantiene por debajo de la temperatura de disolución polimérica residual tras la vaporización instantánea, retirando de este modo el componente volátil por medio de evaporación instantánea.

Además, en el copolímero (a) de bloques hidrogenado de la presente invención, el contenido del bloque polimérico (A) es extremadamente pequeño y, por tanto, con frecuencia la aglutinación del polímero resultante es intensa. En tal caso, aunque no está específicamente limitado, se puede emplear un método en el que el copolímero se mezcla con una poli(resina olefínica) (b) a mencionar a continuación, para formar un lote maestro, o en la peletización, el copolímero se puede someter a coextrusión junto con una poli(resina olefínica) (b), para la extracción en forma de

pellas de dos capas con el copolímero (b) de bloques hidrogenado en forma de núcleo y la poli(resina olefínica) (b) en forma de cubierta.

[Adhesivo sensible a la presión]

El copolímero (a) de bloques hidrogenado de la presente invención tiene adhesividad sensible a la presión, y se puede usar como adhesivo sensible a la presión. El adhesivo sensible a la presión puede ser un copolímero (a) de bloques hidrogenado solo o puede contener, según sea necesario, una resina adherente, diversos aditivos, cualquier otra resina, etc.

(Resina adherente)

Los ejemplos de resina adherente incluyen resinas de cromano tales como resinas de cromano-indeno, etc.; resinas fenólicas y resinas de terpeno tales como resinas de p-t-butilfenol, resinas de fenol-formaldehído, resinas de terpeno-fenol, poli(resinas de terpeno), resinas de xileno-formaldehído, etc.; resinas de petróleo tales como poli(resinas de terpeno) sintéticas, resinas de petróleo aromáticas, resinas de petróleo alifáticas, resinas de petróleo acrílicas, resinas de petróleo alicíclicas modificadas, resinas adherentes de hidrocarburo, polibuteno de bajo peso molecular, polipropileno atáctico de bajo peso molecular, etc.; resinas de colofonia tales como ésteres de colofonia tal como los tipificados por medio de ésteres de pentaeritritol de colofonia; ésteres de glicerol de colofonia, etc., colofonias hidrogenadas, ésteres metílicos de colofonia hidrogenados, ésteres de pentaeritritol de colofonia polimerizados, ésteres de colofonia hidrogenados, resinas de éster de alto punto de ebullición, colofonias hidrogenadas, colofonias endurecidas, ésteres de colofonia especiales, etc. Sobre todo, se prefieren las resinas de terpeno, resinas de petróleo alicíclicas y resinas de colofonia, y se prefieren más las resinas de petróleo alicíclicas. Se puede usar un tipo solo o dos o más tipos de resinas adherentes bien de forma individual o en combinación.

El punto de reblandecimiento de la resina adherente es preferentemente de 85 a 160 °C, más preferentemente de 100 a 150 °C, incluso más preferentemente de 105 a 145 °C. Cuando el punto de reblandecimiento de la resina adherente es 85 °C o más, la fuerza de adhesión a temperatura elevada (55 °C) tiende a ser buena, y cuando es de 160 °C o menos, la aptitud de moldeo (elaborabilidad de moldeo) con el adhesivo sensible a la presión tiende a ser buena.

Se pueden usar productos comerciales para la resina adherente, y ejemplos de productos comerciales incluyen "YS Resin PX", "YS Resin PXN" (resinas de terpeno, ambas fabricadas por Yasuhara Chemical Co., Ltd.), "YS Polystar 2000", "Polystar U", "Polystar T", "Polystar S", "Mighty Ace G" (resinas de terpeno-fenol, todas fabricadas por Yasuhara Chemical Co., Ltd.), "Alcon P100", "Alcon P125", "Alcon P140" (resinas de hidrocarbo alicíclicas, todas fabricadas por Arakawa Chemical Industries Ltd.), etc.

30 (Aditivos)

35

55

Como aditivos, se pueden usar cualesquiera aditivos conocidos presentes en los adhesivos sensibles a la presión sin limitación específica, y los ejemplos de los mismos incluyen un estabilizador térmico, un estabilizador de luz, un absorbente UV, un antioxidante, un lubricante, un colorante, un agente antiestático, un retardador de llama, un repelente de agua, un agente impermeabilizante, un agente hidrofilizante, un agente que confiere electroconductividad, un agente que confiere conductividad térmica, un agente que confiere capacidad de protección frente a ondas electromagnéticas, un agente de control de translucidez, un abrillantador fluorescente, un agente que confiere aptitud de deslizamiento, un agente que confiere transparencia, un agente anti-formación de bloques, un inactivador de metal, un agente antimicrobiano, un agente suavizante, un material de relleno, etc.

(Otras resinas)

Dentro de un intervalo que no limite el objetivo de la presente invención, el adhesivo sensible a la presión puede contener cualquier otra resina. Los ejemplos de otra resina incluyen poli(resinas olefínicas) basadas el polietileno o polipropileno; resinas estirénicas tales como poliisopreno, polibutadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de estireno-isopreno, copolímero de etileno-acrilato de etilo, copolímero de etileno-ácido (meta)acrílico, resina con reticulación de ion metálico de copolímero de etileno-ácido (meta)acrílico (ionómero), poliestireno, resina AS, resina ABS, etc.; poli(resinas de amida) tales como resina de poli(éter de fenileno), nailon 6, nailon 66, etc.; poli(resinas de éster) tales como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), etc.; poli(resinas de uretano); resinas de acetal tales como poli(homopolímero de oximetileno), poli(copolímero de oximetileno), etc.; resinas acrílicas tales como resina de poli(metacrilato de metilo), etc. Además, también se puede emplear un copolímero de bloques hidrogenado del copolímero (a) de bloques hidrogenado en el que el contenido del bloque polimérico (A) es de un 5 % en masa o más (por ejemplo, de un 5 a un 20 % en masa) como la otra resina.

(Contenido de componente de constituyente en adhesivo sensible a la presión)

El contenido del copolímero (a) de bloques hidrogenado en la suma total de los componentes que constituyen el adhesivo sensible a la presión es, desde el punto de vista de reducción del depósito de adhesivo y mejora de la adhesividad sensible a la presión, preferentemente de un 70 % en masa o más, más preferentemente un 80 % en masa o más, incluso más preferentemente un 90 % en masa o más, y de forma especialmente preferida un 93 % en

masa o más.

10

35

40

45

50

En caso de que el adhesivo sensible a la presión contenga una resina adherente, el contenido de la resina adherente en la suma total del contenido en sólidos constitutivos es, desde el punto de vista de adhesividad sensible a la presión, preferentemente de un 1 % en masa o más, más preferentemente un 3 % en masa o más. Por otra parte, desde el punto de vista de reducción del depósito adhesivo, el contenido es preferentemente de un 30 % en masa o menos, más preferentemente de un 20 % en masa o menos, incluso más preferentemente un 10 % en masa o menos, y de forma especialmente preferida un 7 % en masa o menos.

En caso de que el adhesivo sensible a la presión contenga los aditivos anteriormente mencionados, el contenido de los aditivos en la suma total del contenido en sólidos constitutivos es preferentemente de un 20 % en masa o menos, más preferentemente un 10 % en masa o menos, incluso más preferentemente un 5 % en masa o menos, y de forma especialmente preferida un 3 % en masa o menos.

En caso de que el adhesivo sensible a la presión contenga cualquier otra resina anteriormente mencionada, el contenido de la otra resina en la suma total del contenido de sólidos constitutivos es preferentemente de un 20 % en masa o menos, más preferentemente de un 15 % en masa o menos.

Como se ha descrito anteriormente, el adhesivo sensible a la presión de la presente invención puede ser un copolímero (a) de bloques hidrogenado solo, o se puede producir por medio de amasado en masa fundida de una composición de resina preparada por medio de mezcla del copolímero (a) de bloques hidrogenado y al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en el adherente y los diversos aditivos anteriormente mencionados. El caso puede ser tal que se añada un disolvente orgánico a la composición de resina preparada por medio de mezcla del copolímero (a) de bloques hidrogenado y al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en la resina adherente anteriormente mencionada y diversos aditivos, y se puede retirar el disolvente orgánico a partir de la mezcla resultante para producir una resina adhesiva sensible a la presión.

La temperatura en el amasado en masa fundida se puede ajustar de forma apropiada, pero de forma generalmente preferida es de 150 a 300 °C, más preferentemente de 160 a 250 °C.

El disolvente orgánico no está específicamente limitado con tal de que sea un disolvente capaz de disolver la composición de resina, y los ejemplos del mismo incluyen ciclohexano, metilciclohexano, n-hexano, n-heptano, benceno, tolueno, disolvente mixto tolueno-etanol, xileno, etilbenceno, tetrahidrofurano, etc. Se puede usar un disolvente orgánico solo o dos o más tipos de disolventes orgánicos, bien de forma individual o en forma combinada. Desde el punto de vista de facilidad de revestimiento, facilidad de producción en disolución y facilidad de secado, se prefiere el disolvente mixto de tolueno-etanol, xileno o etilbenceno. La concentración de sólidos de la disolución es, desde el punto de vista de facilidad de revestimiento, facilidad de producción en disolución y facilidad de secado, preferentemente de un 5 a un 50 % en masa, más preferentemente de un 5 a un 40 % en masa, incluso más preferentemente de un 5 a un 30 % en masa.

El adhesivo sensible a la presión obtenido de este modo se puede aplicar o someter a coextrusión sobre un sustrato o similar, de acuerdo con un método común de fusión en caliente, coextrusión o similar y se puede usar como cinta adhesiva sensible a la presión, película adhesiva sensible a la presión o lámina adhesiva sensible a la presión. Por ejemplo, todos los componentes del adhesivo sensible a la presión se mezclan usando una máquina de mezcla tal como un mezclador de Henschel, un mezclador en V, un mezclador de tiras, un mezclador de vaso, un mezclador cónico o similar, o después de mezclar, la mezcla resultante se somete a amasado en masa fundida con un dispositivo de extrusión de husillo individual, un dispositivo de extrusión de husillo gemelar, un amasador o similar, y posteriormente la composición de resina resultante, tras haberse conformado en una masa fundida, se aplica o se somete a coextrusión sobre un sustrato o similar, produciendo de este modo una cinta adhesiva sensible a la presión, una película adhesiva sensible a la presión o una lámina adhesiva sensible a la presión.

En caso de usar un disolvente orgánico, todos los componentes del adhesivo sensible a la presión se disuelven en un disolvente orgánico tal como tolueno, ciclohexano, acetato de etilo o similar, y la disolución resultante, usando un dispositivo de revestimiento tal como un dispositivo de revestimiento inverso, un dispositivo de revestimiento de barra o similar, se aplica, por ejemplo, sobre una lámina desprendible, y posteriormente se retira el disolvente por medio de calentamiento, y al tiempo que el sustrato o similar se adhiere a la superficie de la capa de adhesivo sensible a la presión sobre la lámina desprendible, éste se enrolla para ser una cinta adhesiva sensible a la presión, una película adhesiva sensible a la presión o una lámina adhesiva sensible a la presión.

Los ejemplos de material para el sustrato incluyen, aunque no se limitan específicamente a ello, poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, copolímero de etileno/propileno, etc.; copolímero de etileno/acetato de vinilo, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliacrilonitrilo, polímero acrílico, poliéster, poliuretano, poliamida, policarbonato, polimida, etc.

55 (Composición de resina)

La composición de resina de una realización diferente de la presente invención contiene el copolímero (a) de bloques hidrogenado anteriormente mencionado como componente (a) y la poli(resina olefínica) como componente (b) en una

relación de contenido específica como se menciona a continuación.

Los componentes que contiene la composición de resina se describen a continuación.

(Componente (b): poli(resina olefínica))

10

15

20

25

35

45

50

55

Mediante la incorporación de la poli(resina olefínica) (en lo sucesivo denominada poli(resina olefínica) (b)), se puede mejorar principalmente la aptitud de moldeo de la composición de resina de la presente invención.

La olefina que constituye la poli(resina olefínica) (b) es preferentemente una olefina que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, más preferentemente una olefina que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, incluso más preferentemente una olefina que tiene de 2 a 5 átomos de carbono, y de forma especialmente preferida una olefina que tiene de 2 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos de olefina incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, ciclohexeno, etc. La olefina a incorporar a la poli(resina olefínica) (b) puede ser de un solo tipo o puede ser de dos o más tipos. Entre estos, se prefieren etileno, propileno y 1-buteno, y se prefiere más propileno.

En particular, la poli(resina olefínica) (b) es preferentemente una poli(resina propilénica), y más preferentemente es una poli(resina propilénica) en la que el contenido de la unidad estructural procedente de propileno (unidad monomérica de propileno) es de un 60 % en moles o más, y sin limitación específica excepto ella, se puede emplear cualquier poli(resina propilénica) conocida. El contenido de la unidad monomérica de propileno es más preferentemente de un 70 % en moles o más, incluso más preferentemente un 80 % en moles a un 100 % en moles, aún más preferentemente de un 90 % en moles a un 100 % en moles, de forma especialmente preferida de un 93 a un 99 % en moles, y lo más preferentemente de un 95 a un 99 % en moles. Los ejemplos de unidad estructural procedente de cualesquiera otras diferentes de propileno incluyen una unidad estructural procedente de etileno, una unidad estructural procedente de una α-olefina tal como 1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 1-noneno, 1-deceno o similar, así como también una unidad estructural procedente de un modificador que se menciona a continuación, etc.

Los ejemplos de poli(resina olefínica) (b), especialmente la poli(resina propilénica) incluyen homopropileno, copolímero aleatorio de propileno-etileno, copolímero aleatorio de propileno-buteno, copolímero aleatorio de propileno-etileno-buteno, copolímero aleatorio de propileno-penteno, copolímero aleatorio de propileno-etileno-penteno, copolímero aleatorio de propileno-etileno-penteno, copolímero aleatorio de propileno-etileno-penteno, copolímero aleatorio de propileno-etileno-penteno, copolímero aleatorio de propileno-etileno-hexeno, etc. Además, también se puede usar una poli(resina propilénica) preparada por medio de copolimerización de injerto de la poli(resina propilénica) con un modificador, por ejemplo, un ácido monocarboxílico insaturado tal como un ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, etc.; un ácido dicarboxílico insaturado tal como ácido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico, etc.; un éster, una amida o una imida de ácido monocarboxílico insaturado o ácido dicarboxílico insaturado; un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado tal como anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido itacónico o similar (en lo sucesivo se puede denominar poli(resina propilénica) que tiene un grupo polar).

Como se ha descrito anteriormente, la poli(resina olefínica) (b) puede ser una poli(resina olefínica) que tiene un grupo polar. Los ejemplos de grupo polar incluyen un grupo (met)acriloiloxi, un grupo hidroxi, un grupo amida, un átomo de halógeno, un grupo carboxi, un grupo éster representado por medio de -C(=O)OR o -OC(=O)R (en la que R representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono), un grupo de anhídrido de ácido, etc. Entre éstos, como grupo polar, desde el punto de vista de mejora de la fuerza de adhesión, se prefieren un grupo (met)acriloiloxi, un grupo carboxi, un grupo éster y un grupo de anhídrido de ácido, y se prefieren más un grupo carboxi y un grupo de anhídrido de ácido. Por medio de la presencia de un poli(polímero olefínico) que tiene un grupo polar, la composición de resina de la presente invención tiene tanto flexibilidad apropiada como aptitud de moldeo y, aunque no se procese para el tratamiento de imprimación o similar, se puede adherir a materiales cerámicos, metales, resinas y similares por medio de tratamiento térmico a bajas temperaturas, y además, en un ensayo de despegado, la morfología de fractura de la misma es un fallo de cohesión, es decir, la composición exhibe adhesividad intensa y, por tanto, resulta útil como adhesivo.

El método de producción para la poli(resina olefínica) que contiene grupo polar no está específicamente limitado, y la resina se puede producir de acuerdo con un método conocido de copolimerización aleatoria, copolimerización en bloques o copolimerización de injerto de una olefina y un monómero de copolimerización que contiene grupo polar. Entre estos, se prefiere copolimerización aleatoria o de injerto, y se prefiere más copolimerización de injerto. Aparte de estos, la resina también se puede obtener por medio de reacción de oxidación, cloración o similar de una poli(resina olefínica) de acuerdo con un método conocido. Además, la resina se puede producir por medio de modificación de una poliolefina comercialmente disponible con un compuesto que contiene grupo polar.

Los ejemplos de monómero de copolimerización que contiene grupo polar incluyen acetato de vinilo, cloruro de vinilo, óxido de etileno, óxido de propileno, acrilamida, ácido carboxílico insaturado, y éster o anhídrido del mismo. Sobre todo, se prefiere un ácido carboxílico insaturado o un éster o un anhídrido de ácido del mismo. Los ejemplos de ácido carboxílico insaturado o éster o anhídrido de ácido del mismo incluyen ácido (met)acrílico, (met)acrilato, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido hímico, anhídrido hímico, etc. Sobre todo,

se prefiere más ácido maleico y anhídrido maleico.

10

15

20

25

35

40

45

50

55

Como poli(resina de olefina) (b), se prefieren homopolipropileno, copolímero aleatorio de propileno-etileno, copolímero de bloques de propileno-etileno y copolímero aleatorio de propileno-buteno, desde el punto de vista de disponibilidad a coste relativamente bajo, se prefieren más homopolipropileno y copolímero aleatorio de propileno-etileno-, y se prefiere el copolímero aleatorio de propileno-etileno. Especialmente para uso como adhesivo y en caso de que el adhesivo se use para un adherente que tiene grupo polar, se prefiere una poli(resina olefínica) que tiene grupo polar, se prefiere más una poli(resina propilénica) que tiene grupo polar, y se prefiere incluso más un copolímero aleatorio de propileno-etileno que tiene grupo polar, y en particular, se prefieren aquellos en los que el grupo polar sea un grupo carboxi o un grupo de anhídrido de ácido, y se prefieren más una poli(resina propilénica) modificada con ácido maleico y una poli(resina propilénica) modificada con anhídrido maleico. Por otra parte, para uso como adhesivo y en caso de que el adhesivo se use para un adherente no polar, o para otros usos, se prefiere una poli(resina olefínica) que no tiene grupo polar.

Se puede usar un solo tipo o dos o más tipos de poli(resina olefínica) (b), ya sea de forma individual o en forma de combinación.

El caudal de fluidez (MFR) de la poli(resina olefínica) (b), tal y como se mide a 230 °C bajo 21,6 N, es, desde el punto de vista de aptitud de moldeo de la composición de resina, preferentemente de 0,1 a 200 g/10 minutos, más preferentemente de 0,3 a 100 g/10 minutos, incluso más preferentemente de 0,5 a 30 g/10 minutos.

El punto de fusión de la poli(resina olefínica) (b) es, aunque no limitado específicamente, preferentemente de 120 a 180 °C, más preferentemente de 120 a 170 °C.

La relación de contenido del copolímero (a) de bloques hidrogenado y la poli(resina olefínica) (b) es, cuando el copolímero (a) de bloques hidrogenado viene representado por (a) y la poli(resina olefínica) (b) por medio de (b), preferentemente (a)/(b) en masa de 1/99 a 99/1, más preferentemente de 5/95 a 95/5. Cuando el contenido del copolímero hidrogenado (a) es menor de un 1 % en masa, la transparencia y la flexibilidad de la composición de resina son insuficientes, pero cuando son más de un 99 % en masa, la resistencia mecánica y la aptitud de moldeo de la composición de resina son insuficientes de manera desfavorable. Tomando en consideración el equilibrio de aptitud de moldeo de película, flexibilidad y propiedades de tracción, (a)/(b) en masa es más preferentemente de 10/90 a 50/50, incluso más preferentemente de 15/85 a 50/50.

Dependiendo del uso, la flexibilidad deseada, dureza, resistencia mecánica y transparencia difieren y, por tanto, la relación en masa preferida difiere, pero en general, para miembros duros tales como un puerto, un tapón, una botella o cilindro de jeringa de una bolsa de venoclisis o bolsa de sangre, la relación es preferentemente de 1/99 a 50/50, para un miembro de película tal como un recipiente de envase para líquidos de una bolsa de venoclisis o bolsa de sangre, la relación es preferentemente de 5/95 a 70/30, más preferentemente de 5/95 a 45/55, y para un miembro blando de un tubo médico o un tapón médico de un tubo de venoclisis, un catéter o similar, la relación es preferentemente de 50/50 a 99/1. Para el uso que requiere aptitud de moldeo (por ejemplo, aptitud de moldeo de inyección, aptitud de moldeo de extrusión), la relación es preferentemente de 20/80 a 80/20, más preferentemente de 30/70 a 70/30.

En caso de que la poli(resina propilénica) se use como poli(resina olefínica) (b), la composición de resina de la presente invención puede además contener un copolímero de α -olefina (c). Específicamente, el copolímero de α -olefina (c) incluye un copolímero etileno- α -olefina, un copolímero de propileno- α -olefina, etc.

En caso de que el copolímero de etileno- α -olefina se use como el copolímero de α -olefina (c), el contenido de la unidad estructural procedente de un monómero de etileno (en lo sucesivo se puede abreviar como contenido de etileno) puede ser de un 50 a un 95 % en moles, sin limitación específica, y se puede usar cualquier copolímero de α -olefina. En caso de que el copolímero de propileno- α -olefina se use como copolímero de α -olefina (c), el contenido de la unidad estructural procedente de monómero de propileno (en lo sucesivo esto se puede abreviar como contenido de propileno) puede ser de un 10 a un 80 % en moles, sin limitación específica, y se puede usar cualquier copolímero de propileno- α -olefina.

Los ejemplos de copolímero de etileno-α-olefina (c) incluyen un copolímero de etileno-propileno (que tiene un contenido de etileno de un 50 % en moles o más), un copolímero de etileno-1-buteno, un copolímero de etileno-1-hepteno, un copolímero de etileno-1-nepteno, un copolímero de etileno-1-octeno, un copolímero de etileno-1-noneno, un copolímero de etileno-1-deceno, etc., y derivados modificados de los mismos, etc. Los derivados modificados incluyen los preparados por medio de copolímerización de injerto del copolímero con un modificador, y los preparados por medio de copolímero con un modificador en la cadena principal del mismo. Los ejemplos de modificador incluyen, ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido citracónico, ácido halogenomaleico, ácido itacónico, ácido cis-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílicos insaturados; anhídridos de ácido dicarboxílico insaturado tales como anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido halogenomaleico, anhídrido itacónico, ácido cis-4-ciclohexano-1,2-dicarboxílico anhidro, ácido endo-cis-

biciclo[2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico anhidro, etc.; ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, etc.; ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados (acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, etc.), amidas o imidas de los mismos, etc. Como copolímero de etileno-α-olefina (c), se prefieren los no modificados.

Los ejemplos de copolímero de propileno-α-olefina (c) incluyen un copolímero de propileno-etileno (que tiene un contenido de etileno menor de un 50 % en moles), un copolímero de propilleno-1-buteno, un copolímero de propilleno-1-hexeno, un copolímero de propileno-1-hepteno, un copolímero de propileno-1-octeno, un copolímero de propileno-4-metil-1-penteno, un copolímero de propileno-1-noneno, un copolímero de propileno-1-deceno, etc., y derivados modificados de los mismos. Los derivados modificados de los mismos incluyen los preparados por medio de 10 copolimerización de injerto del copolímero con un modificador, y los preparados por medio de copolimerización del copolímero con un modificador en la cadena principal del mismo. Los ejemplos de modificador incluyen ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido citracónico, ácido halogenomaleico, ácido itacónico, ácido cis-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido endo-cis-biciclo[2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico, etc.; ésteres, amidas o imidas de ácidos dicarboxílicos insaturados; anhídridos de ácido dicarboxílico insaturado tales como anhídrido maleico, 15 anhídrido citracónico, anhídrido halogenomaleico, anhídrido itacónico, ácido cis-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico anhidro, ácido endo-cis-biciclo[2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico anhidro, etc.; ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, etc.; ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados (acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, etc.), amidas o imidas de los mismos. Como copolímero de propileno-α-olefina (c), se prefieren los no modificados.

Sobre todo, desde el punto de vista de fácil disponibilidad a bajo coste, se prefieren un copolímero de etileno-propileno, un copolímero de etileno-1-buteno, un copolímero de propileno-etileno, un copolímero de propileno-1-buteno y un copolímero de propileno-1-octeno.

25

35

45

50

55

El caudal en masa fundida del copolímero de α-olefina (c), tal y como se mide a 230 °C bajo 21,6 N, desde el punto de vista de la aptitud de moldeo de la composición de resina, es preferentemente de 0,1 a 30 g/10 minutos, más preferentemente de 1 a 20 g/10 minutos, incluso más preferentemente de 1 a 10 g/10 minutos.

El punto de fusión del copolímero de α -olefina (c) es, aunque no limitado específicamente, preferentemente de 40 a 120 $^{\circ}$ C, más preferentemente de 40 a 105 $^{\circ}$ C.

Se puede usar un tipo solo o dos o más tipos de copolímeros de α -olefina (c), bien de forma individual o en forma combinada.

30 En caso de que la composición de resina de la presente invención contenga un copolímero de α-olefina (c), el contenido del mismo es preferentemente de 5 a 40 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la suma total de los componentes (a) a (c), más preferentemente de 5 a 25 partes en masa, incluso más preferentemente de 5 a 20 partes en masa.

Dentro de un intervalo que no limite el objetivo de la presente invención, la composición de resina puede contener cualquier otro polímero y oligómero diferentes de los anteriormente mencionados. El polímero incluye resinas estirénicas tales como poliisopreno, polibutadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de estireno-isopreno. polietileno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-acrilato de etilo, copolímero de etileno-ácido (met)acrílico, resina de reticulación con ion metálico de copolímero de etileno-ácido (met)acrílico (ionómero), poliestireno, resina AS, resina ABS, etc.; poli(resinas de amida) tales como resina de poli(éter de fenileno), nailon 6, nailon 66, etc.; poli(resinas de éster) tales como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), etc.; poli(resinas de uretano); resinas de acetal tales como poli(homopolímero de oximetileno), poli(copolímero de oximetileno), etc.; resinas acrílicas tales como resina de poli(metacrilato de metilo), etc.; resinas adherentes tales como resinas de colofonia, resinas de terpeno-fenol, resinas de terpeno, resinas de terpeno modificadas con hidrocarburo aromático, resinas de petróleo alifático, resinas de petróleo alicíclicas, resinas de petróleo aromáticas, resinas de cromano-indeno, resinas fenólicas, resinas de xileno, etc.; copolímeros de bloques hidrogenados de los copolímeros (a) de bloques hidrogenados mencionados anteriormente donde el contenido del bloque polimérico (A) es de un 5 % en masa o más (por ejemplo, de un 5 a un 20 % en masa), etc. Desde el punto de vista de evitar la contaminación debida a sangrado de los componentes constitutivos, la composición de resina de la presente invención preferentemente no contiene un agente suavizante excepto para el caso de usar la composición para aplicaciones que requieren elevada aptitud de moldeo tales como aplicaciones para sellante de intemperie, etc.

Dentro de un intervalo que limita el objetivo de la presente invención, se puede añadir un material de relleno inorgánico a la composición de resina de la presente invención.

Los ejemplos de material de relleno inorgánico incluyen talco, arcilla, mica, silicato de calcio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, sílice, alúmina, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cinc, óxido de magnesio, etc. Desde el punto de vista de transparencia y seguridad, la composición de resina de la presente invención preferentemente no contiene un material de relleno inorgánico, pero en los casos en los cuales se añade un material de relleno inorgánico a la composición para los fines de reducción del rendimiento de aglutinación, para mejorar la resistencia mecánica y desde el punto de vista de rendimiento económico,

la cantidad del mismo a añadir es preferentemente de 20 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa del total de copolímero (a) de bloques hidrogenado, y la poli(resina olefínica) (b), más preferentemente 10 partes en masa o menos.

Dentro de un intervalo que no interfiera con el objetivo de la presente invención, la composición de resina de la presente invención puede contener, según sea necesario, cualquier otro aditivo. Los ejemplos de aditivo incluyen un estabilizador térmico de procesado, un estabilizador de luz, un absorbente UV, un antioxidante, un lubricante, un colorante, un agente antiestático, un retardador de llama, un repelente de agua, un agente impermeabilizante, un agente que confiere naturaleza hidrófila, un agente que confiere electroconductividad, un agente que confiere conductividad térmica, un agente que confiere capacidad de protección frente a ondas electromagnéticas, un agente de control de translucidez, un abrillantador fluorescente, un agente que confiere aptitud de deslizamiento, un agente que confiere transparencia, un agente anti-formación de bloques, un inactivador de metal, un agente antimicrobiano, etc. Los ejemplos de estabilizador térmico de procesado incluyen un estabilizador térmico de procesado que contiene fósforo, un estabilizador térmico de procesado basado en lactona, un estabilizador térmico de procesado que contiene hidróxido, etc. Entre éstos, se prefiere un estabilizador térmico de procesado basado en lactona, y el contenido del mismo es, desde el punto de vista de seguridad de la composición de resina resultante, preferentemente de 3 partes en masa o menos a 100 partes en masa del total de copolímero (a) de bloques hidrogenado y la poli(resina olefínica) (b), más preferentemente de 2 partes en masa o menos.

(Método de producción de la composición de resina)

La composición de resina de la presente invención se puede producir por medio de mezcla del copolímero (a) de bloques hidrogenado, la poli(resina olefínica) (b) y otros componentes opcionales, usando una máquina de mezcla tal como un mezclador de Henschel, un mezclador en V, un mezclador de tiras, un mezclador de vaso, un mezclador cónico o similar, o después de la mezcla, por medio de amasado en masa fundida de la mezcla resultante con un dispositivo de extrusión de husillo individual, un dispositivo de extrusión de husillo gemelar, un dispositivo de amasado o similar. La temperatura de amasado en masa fundida se puede ajustar de forma apropiada, pero es, en general, preferentemente de 150 a 300 °C, más preferentemente de 180 a 250 °C.

La composición de resina obtenida de este modo se puede moldear para dar lugar a películas, láminas, artículos moldeados fibrosos, tubos y similares, de acuerdo con cualquier método de moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo de presión, moldeo por extrusión, moldeo por calandrado, etc.

(Uso)

10

15

20

25

55

Mediante la incorporación del copolímero (b) de bloques hidrogenado de la presente invención, la composición de 30 resina de la presente invención puede proporcionar artículos excelentes en cuanto a flexibilidad, resistencia a la torsión, transparencia, aptitud de moldeo, adhesividad sensible a la presión, adhesividad y resistencia a la intemperie. Aunque el motivo preciso por el cual la composición de resina de la presente invención puede presentar dichas propiedades excelentes no está claro, se puede presumir que, como se muestra en la Figura 1 y la Figura 2, el grado de dispersión fina del copolímero (a) de bloques hidrogenado y la poli(resina olefínica) (b) se hace más fino (Figura 35 1), y debido a ello, es posible mejorar diversas propiedades de la composición. Además, la composición de resina de la presente invención puede proporcionar un artículo moldeado que tenga suficiente resistencia mecánica y resistencia térmica. Por consiguiente, el instrumento médico formado por la composición de resina de la presente invención es resistente a la esterilización en autoclave y, por tanto, no requiere ningún método de esterilización que use gas de óxido de etileno (EOG), es decir, la composición se encuentra libre de problemas provocados por EOG residual. 40 Además, el método de esterilización por rayos-γ o similar se puede aplicar al instrumento médico formado por la composición de resina de la presente invención. Además, la composición de resina de la presente invención proporciona un artículo moldeado que presenta buena biocompatibilidad. Los ejemplos específicos de los instrumentos médicos formados por la composición de resina de la presente invención se mencionan a continuación.

Haciendo uso de las propiedades anteriormente mencionadas, la composición de resina de la presente invención se puede usar como película protectora, película médica favorable para recipientes de envase para líquidos tales como bolsas de sangre, bolsas de venoclisis, etc. El recipiente de envase para líquidos producido usando la composición de resina de la presente invención resulta excelente en cuanto a transparencia, resistencia de rotura a temperatura ambiente y resistencia de rotura a baja temperatura (en lo sucesivo denominado resistencia de rotura a baja temperatura), y la morfología de propagación de fisuras del mismo es la preferida, y, por consiguiente, la fiabilidad del mismo como recipiente de envase para líquidos para uso médico es elevada. Por consiguiente, la presente invención también proporciona un recipiente de envase para líquidos que contiene una capa formada por la composición de resina de la presente invención.

El recipiente de envase para líquidos (película médica) puede ser una película de capa individual formada por una sola de las composiciones de resina de la presente invención, o puede ser una película de multicapa formada por medio de combinación de dos o más capas tal y como se laminan, en la que todas las capas pueden tener una formulación diferente. En caso de una película de multicapa, más específicamente, se prefiere el recipiente de envase para líquidos de un laminado de al menos tres capas de una capa interna, una capa intermedia y una capa externa, en el que al menos una capa de la capa interna, la capa intermedia y la capa externa está formada por la composición

de resina de la presente invención. Más preferentemente, en el recipiente de envase para líquidos, al menos la capa interna está formada por la composición de resina de la presente invención, e incluso más preferentemente, en el recipiente de envase para líquidos, todas las capas de la capa interna, la capa intermedia y la capa externa están formadas por la composición de resina de la presente invención. En cualquier capa, los componentes constitutivos de la composición de resina a usar y el contenido de los mismos pueden diferir, o pueden ser iguales. Se prefiere un recipiente de envase para líquidos en el que la capa interna y la capa intermedia contengan los componentes (a) a (c) anteriormente mencionados y la capa externa contenga los componentes (a) y (b) anteriormente mencionados, y se prefiere más un recipiente de envase para líquidos en el que la capa interna contenga el componente (a) y un polímero de bloques hidrogenado exceptuando el componente (a) y la capa intermedia y la capa externa contengan el componente (a) y el componente (b).

Como una realización de la presente invención, se prefiere un recipiente de envase para líquidos formado por un laminado de al menos tres capas de una capa interna, una capa intermedia y una capa externa, en el que:

tanto la capa interna como la capa intermedia o una capa cualquiera de la capa interna o la capa intermedia están formadas por la composición de resina de la presente invención, y en el que:

el punto de fusión MP_{in} del componente de resina que constituye la capa interna y el punto de fusión MP_{med} del componente de resina que constituye la capa intermedia cumplen la siguiente expresión:

$$MP_{in} < MP_{med}$$

Como otra realización de la presente invención, también se prefiere el recipiente de envase para líquidos formado por un laminado de al menos tres capas de la capa interna, la capa intermedia y la capa externa, en el que:

20 la capa interna está formada por la composición de resina de la presente invención y en el que:

10

25

30

35

40

45

50

55

el punto de fusión MP_{in} del componente de resina que constituye la capa interna y el punto de fusión MP_{ext} del componente de resina que constituye la capa externa cumplen la siguiente expresión:

$$0 < MP_{ext} - MP_{in} \le 50$$

El espesor de cada capa del recipiente de envase para líquidos no está específicamente limitado, y se puede ajustar de forma apropiada dependiendo del uso deseado. Por ejemplo, el espesor de la capa interna es preferentemente de 5 a 30 μ m, más preferentemente de 10 a 30 μ m. El espesor de la capa intermedia es preferentemente de 100 a 300 μ m, más preferentemente de 100 a 200 μ m, incluso más preferentemente de 100 a 180 μ m. El espesor de la capa externa es preferentemente de 15 a 120 μ m, más preferentemente de 15 a 80 μ m, incluso más preferentemente de 15 a 70 μ m.

En la película de multicapa, la capa formada por la composición de resina de la presente invención puede ser una capa individual o cualquiera de una capa más interna, una capa intermedia y una capa más externa, dependiendo del rendimiento deseado a proporcionar, o pueden ser capas plurales. Además, la capa se puede laminar con una capa de cualquier otro polímero. La otra capa incluye una capa adhesiva, una capa protectora, una capa de revestimiento, una capa que refleja la luz, una capa de barrera frente a gases, una capa absorbente de luz, etc. El otro polímero incluye un polímero olefínico tal como polipropileno, polietileno, caucho copolimérico de etileno-propileno (EPM), copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH), caucho de copolímero de dieno conjugado de etileno-propileno (EPDM), etc.; un poli(polímero de éster) tal como un poli(elastómero de éster), poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), etc.; una poli(resina de amida) tal como poliamida 6, poliamida 6.6, poliamida 6.10, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 6.12, etc.; una resina acrílica tal como poli(acrilato de metilo), poli(metacrilato de metilo), etc.; un poli(resina de oximetileno) tal como poli(homopolímero de oximetileno), poli(copolímero de oximetileno), etc.; una resina estirénica tal como un homopolímero de estireno, una resina de acrilonitrilo-estireno, una resina de acrilonitrilobutadieno-estireno, etc.; una poli(resina de carbonato); un elastómero estirénico y un derivado hidrogenado o modificado de las mismas tal como un caucho copolimérico de estireno-butadieno, caucho copolimérico de estirenoisopreno, etc.; un caucho natural; un caucho de isopreno sintético, un poli(caucho de isopreno) líquido y un derivado hidrogenado o modificado del mismo; un caucho de cloropreno; un caucho acrílico; un caucho butílico; un caucho de acrilonitrilo-butadieno; un caucho de epiclorhidrina; un caucho de silicona, un caucho de flúor; un polietileno clorosulfonado; un caucho de uretano; un poli(elastómero de uretano); un poli(elastómero de amida); un poli(elastómero de éster); una resina de poli(cloruro vinílico) blanda, etc.

(Método de producción del recipiente de envase para líquidos)

El método de producción para el recipiente de envase para líquidos que usa una película que tiene al menos una capa formada por la composición de resina de la presente invención no está específicamente limitado, pero, por ejemplo, se prefiere el método siguiente. En primer lugar, la composición de resina destinada a material para cada capa se amasa usando una máquina de amasado tal como un dispositivo de extrusión de husillo individual, un dispositivo de extrusión de husillo gemelar, un amasador, un mezclador de Banbury, un rodillo o similar. La composición de resina resultante se conforma para dar lugar a una película, una lámina, un tubo o similar, a través de moldeo por coextrusión usando una boquilla con forma de T de multicapa, un moldeo por inflado con enfriamiento por agua o aire que usa una

boquilla con forma de T circular de multicapa o similar. La temperatura de la resina en el moldeo es preferentemente de 150 a 300 °C, más preferentemente de 180 a 250 °C. La temperatura de enfriamiento en el moldeo por inflado con enfriamiento por agua o aire es preferentemente de 7 a 70 °C, más preferentemente de 10 a 40 °C. Desde el punto de vista de fácil producción y aspecto higiénico del recipiente de envase para líquidos, la composición de resina se moldea preferentemente para dar lugar a una película o un tubo. El artículo moldeado tubular, tras el termo-sellado, se puede cortar (corte) para producir fácilmente un recipiente de envase para líquidos. Posteriormente, en caso de uso médico, el recipiente se puede esterilizar. Presentando un puerto para la inyección de líquido y una tapa con tapón de caucho para la salida de líquido, el recipiente se puede usar eficazmente como instrumento médico tal como una bolsa para venoclisis, etc.

Además, haciendo uso de las propiedades anteriormente mencionadas, la composición de resina de la presente invención se puede usar como tubo médico favorable para tubo de extensión para un conjunto de venoclisis o un conjunto que proporciona sangre, un tubo gástrico o un catéter, un tubo respiratorio o un catéter, un tubo urinario o catéter, un tubo para vaso sanguíneo o catéter, un catéter para IVR (tratamiento intravascular menos invasivo), etc.

El tubo médico puede ser un tubo de capa individual que usa una sola de las composiciones de resina de la presente invención, o un tubo de multicapa de capas plurales combinadas en las que cada capa puede diferir en la formulación. En el tubo de multicapa, la capa formada por la composición de resina de la presente invención puede ser una capa individual o cualquiera de una capa más interna, una capa intermedia o una capa más externa, dependiendo del rendimiento deseado a proporcionar, o pueden ser capas plurales. Además, la capa se puede laminar con una capa de cualquier otro polímero. Los ejemplos específicos de la otra capa y los ejemplos específicos del otro polímero aplicable pueden ser iguales a los ejemplificados anteriormente en la presente memoria para la película de multicapa anteriormente mencionada.

Haciendo uso de sus propiedades como se ha mencionado anteriormente, la composición de resina de la presente invención también se puede usar como instrumento médico tal como un tapón de caucho para fármacos y medicinas, un envase para recipientes, una jeringa, un dispositivo artificial de diálisis, un separador de componentes sanguíneos, un pulmón artificial un material para cubrir heridas, etc.; un producto higiénico tal como un producto sanitario, un pañal de papel, etc.; una bata quirúrgica, una lámina desechable para hospital, etc. No es necesario que todas las partes de estos instrumentos médicos estén formadas por la composición de resina de la presente invención.

(Sellante de intemperie)

15

20

25

La dureza (JIS-A) de la composición de resina de la presente invención, medida de acuerdo con el método descrito en la sección de Ejemplos, es de 30 a 90, precisamente de 50 a 80, y por tanto, la composición de resina es excelente en cuanto a resistencia a la intemperie y aptitud de moldeo (aptitud de moldeo por inyección), y tiene suficiente flexibilidad, resistencia a la intemperie y aptitud de moldeo necesaria para sellantes de intemperie. Además, la composición de resina es excelente en cuanto a fuerza de adhesión a caucho vulcanizado y generalmente se usa TPV como material para los sellantes de intemperie, y, desde este punto de vista, resulta útil como sellante de intemperie, especialmente como miembro de esquina de un sellante de intemperie. Entre los sellantes de intemperie, la composición de resina es especialmente útil como miembro de esquina para series de vidrio, y miembro de esquina para sellantes para puertas, etc. Además, la composición de resina también resulta útil como material de listón y material másico para automóviles.

Como ejemplo específico de composición de resina útil como sellante de intemperie, por ejemplo, se prefiere una composición de resina que conienga (I) un caucho olefínico, (II) el copolímero (a) de bloques hidrogenado de la presente invención, (III) una poli(resina olefínica) y (IV) un agente suavizante.

Los componentes de la composición de resina útil como sellante de intemperie se describen a continuación.

((I) Caucho olefínico)

El caucho olefínico (en lo sucesivo denominado caucho olefínico (I)) incluye:

- 45 (I-1) un caucho copolimérico de etileno y una o más α-olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono (en lo sucesivo se puede denominar "caucho copolimérico de etileno/α-olefina") y un producto reticulado del mismo.
 - (I-2) un caucho copolimérico de etileno, una o más α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, y uno o más polienos no conjugados (en lo sucesivo, se puede denominar "caucho copolimérico de etileno/ α -olefina/dieno no conjugado) y un producto reticulado del mismo, etc.
- Se puede usar uno solo o dos o más tipos de cauchos olefínicos (I) bien de forma individual o de forma combinada.

En caso de usar dos o más tipos en forma combinada, es preferible usar el caucho copolimérico de etileno/ α -olefina reticulado anteriormente mencionado y el caucho copolimérico de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado en forma de combinada.

Sobre todo, como caucho olefínico (I), se prefiere un etileno/α-olefina/polieno no conjugado como mejorador de la

recuperación de deformación a temperatura elevada.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Los ejemplos de α-olefina que tiene 3 a 20 átomos de carbono para constituir el caucho copolimérico o un producto reticulado del mismo incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, etc. Se puede usar una sola o dos o más de estas α-olefinas, ya sea de forma individual o en forma combinada. Sobre todo, se prefiere al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, se prefiere más al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en propileno y 1-buteno y se prefiere incluso más propileno.

En el caucho copolimérico de etileno/ α -olefina, la relación molar de etileno y α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono (etileno/ α -olefina con 3 a 20 átomos de carbono) es, desde el punto de vista de mantener un buen equilibrio de resistencia mecánica y recuperación de deformación a temperatura elevada, preferentemente de 40/60 a 93/7, más preferentemente de 50/50 a 85/15, incluso más preferentemente de 60/40 a 80/20.

Los ejemplos de polieno no conjugado para constituir el caucho copolimérico de etileno/α-olefina/polieno no conjugado incluyen polienos cíclicos tales como 5-etiliden-2-norborneno, diciclopentadieno, 5-propiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, 2,5-norbornadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,4-ciclooctadieno, 1,5-ciclooctadieno, etc.; polienos lineales que tienen un enlace insaturado interno y que tienen de 6 a 15 átomos de carbono, tales como 1,4-hexadieno, 4-metil-1,4-hexadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 5-metil-1,5-pentadieno, 6-metil-1,5-pentadieno, 6-metil-1,6-octadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 7-metil-1,7-nonadieno, 8-metil-1,7-nonadieno, 8-metil-1,8-decadieno, 9-metil-1,8-decadieno, 4-etiliden-1,6-octadieno, 7-metil-4-etiliden-1,6-octadieno, 7-metil-4-etiliden-1,6-nonadieno, 6,7-dimetil-4-etiliden-1,6-octadieno, 7-metil-4-etiliden-1,6-nonadieno, etc.; α,ω-dienos tales como 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno, 1,11-dodecadieno, 1,12-tridecadieno, 1,13-tetradecadieno, etc.

Sobre todo, se prefieren polienos cíclicos y polienos lineales que tienen un enlace insaturado y que tienen de 6 a 15 átomos de carbono; se prefiere más al menos un seleccionado entre el grupo que consiste en 5-etiliden-2-norborneno, diciclopentadieno, 5-vinil-2-norborneno, 5-metil-1,4-hexadieno y 7-metil-1,6-octadieno; y desde el punto de vista de excelente reactividad con un agente de reticulación, se prefiere incluso más al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en 5-etiliden-2-norborneno, diciclopentadieno y 5-vinil-2-norborneno.

En el caucho copolimérico de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado, la relación molar de etileno con respecto a α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y el polieno no conjugado [etileno/ $(\alpha$ -olefina con 3 a 20 átomos de carbono y polieno no conjugado)] es, desde el punto de vista de flexibilidad y elasticidad del caucho, preferentemente de 90/10 a 40/60, más preferentemente de 80/20 a 50/50.

El valor de yodo del caucho copolimérico de etileno/α-olefina/polieno no conjugado (valor de yodo antes de la reticulación) es, desde el punto de vista de resistencia mecánica y elasticidad de caucho, preferentemente de 3 a 40, más preferentemente de 5 a 25, incluso más preferentemente de 5 a 15. Cuando el valor de yodo es de 3 o más, la resistencia mecánica del artículo moldeado obtenido a partir de la composición de elastómero termoplástico tiende a mejorar, y cuando el valor de yodo es de 40 o menos, la elasticidad del caucho de la composición de elastómero termoplástico tiende a no perderse. El "valor de yodo", tal y como se hace referencia en la presente descripción, es un valor de yodo medido de acuerdo con el método descrito en JIS K1525.

La viscosidad de Mooney (ML 1+4, 100 °C) del caucho olefínico (I) es, desde el punto de vista de elaborabilidad de moldeo y resistencia mecánica, preferentemente de 25 a 350, más preferentemente de 40 a 300, incluso más preferentemente de 60 a 150.

La "viscosidad de Mooney (ML 1+4, $100~^{\circ}$ C)", tal y como se hace referencia en la presente descripción, es una viscosidad medida de acuerdo con el método descrito en JIS K6300 (2013).

El caucho olefínico (I) puede ser uno previamente reticulado, y aunque no específicamente limitado, el grado de reticulación del mismo es, desde el punto de vista de recuperación de la deformación a temperatura elevada, preferentemente tal que, en extracción Soxhlet durante 10 horas del caucho (I) olefínico reticulado usando ciclohexano, la relación másica del gel no disuelto en ciclohexano pero que permanece como tal (fracción de gel) es de un 80 % o más, con respecto a la masa de caucho olefínico reticulado antes del tratamiento de extracción, más preferentemente de un 95 % o más.

El agente de reticulación y el coadyuvante de reticulación a usar en la reacción de reticulación pueden ser iguales que los mencionados a continuación.

((III) Poli(resina olefínica))

Los ejemplos de poli(resina olefínica) del componente (III) [en lo sucesivo denominado poli(resina olefínica) (III)] incluyen polímero etilénico, polímero propilénico, poli(1-buteno), poli(4-metil-1-penteno), etc. Se puede usar uno solo o dos o más tipos de poli(resinas olefínicas) (III), bien de forma individual o en combinación. Sobre todo, desde el punto de vista de aptitud de moldeo por inyección, se prefiere al menos uno seleccionado entre un polímero etilénico y un polímero propilénico, y se prefiere más un polímero propilénico.

En este caso, el polímero etilénico es un polímero que tiene un contenido de unidad estructural procedente de etileno (en lo sucesivo se puede abreviar como contenido de etileno) de un 60 % en moles o más, y el contenido de etileno es preferentemente de un 70 % en moles o más, más preferentemente un 80 % en moles o más. El polímero propilénico es un polímero que tiene un contenido de unidad estructural procedente de propileno (en lo sucesivo se puede abreviar como contenido de propileno) de un 60 % en moles o más, y el contenido de propileno es preferentemente de un 70 % en moles, más preferentemente un 80 % en moles o más, e incluso más preferentemente un 90 % en moles o más.

Los ejemplos de poli(resina etilénica) incluyen homopolímeros de etileno tales como polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, polietileno de baja densidad, etc.; copolímeros etilénicos tales como copolímero de etileno/1-buteno, copolímero de etileno/hexeno, copolímero de etileno/hepteno, copolímero de etileno/cetano, copolímero de etileno/acetato de vinilo, copolímero de etileno/ácido acrílico, copolímero de etileno/acrilato, copolímero de etileno/acrilato, etc. Sobre todo, se prefiere al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media y polietileno de baja densidad.

Los ejemplos de poli(resina propilénica) incluyen homopolímero de propileno, copolímero aleatorio de etileno/propileno, copolímero de bloques etileno/propileno, copolímero de propileno/1-buteno, copolímero de propileno/4-metil-1-penteno. Sobre todo, desde el punto de vista de elaborabilidad de moldeo, se prefiere al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en homopolímero de propileno, copolímero aleatorio de etileno/propileno y copolímero de bloques de etileno/propileno.

El caudal de fluidez (MFR) de la poli(resina olefínica) (III), tal y como se mide a 230 °C bajo 2,16 kg, es, desde el punto de vista de elaborabilidad de moldeo, preferentemente de 0,1 g/10 minutos o más, más preferentemente de 0,1 a 50 g/10 minutos, incluso más preferentemente de 1 a 40 g/10 minutos, aún más preferentemente de 5 a 40 g/10 minutos. El MFR es un valor medio de acuerdo con JIS K7210 (1999).

El contenido de poli(resina olefínica) (III) es preferentemente de 10 a 200 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la suma total de la composición de resina, más preferentemente de 10 a 100 partes en masa, incluso más preferentemente de 15 a 60 partes en masa, aún más preferentemente de 20 a 40 partes en masa.

(Agente suavizante (IV))

10

15

20

25

30

35

40

Los ejemplos de agente suavizante del componente (IV) (en lo sucesivo denominado agente suavizante (IV)) incluyen aceite de proceso de petróleo tal como aceite de proceso parafínico, aceite de proceso nafténico, etc.; aceite de proceso aromático; derivados de ácido ftálico tales como ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, etc.; aceite blanco; aceite mineral; agente suavizante de tipo aceite vegetal tal como aceite de cacahuete, colofonia, etc.; parafina líquida; agentes suavizantes sintéticos tales como co-oligómero líquido de etileno/α-olefina, polibuteno líquido, polibutadieno líquido, poliboreno líquido, copolímero líquido de poliisopreno/butadieno, copolímero líquido de estireno/isopreno, etc.

Como agente suavizante (IV), en particular, se prefiere un agente suavizante que tiene una viscosidad cinemática a 40 °C de 20 a 800 mm²/s (preferentemente de 40 a 600 mm²/s, más preferentemente de 60 a 400 mm²/s, incluso más preferentemente de 60 a 200 mm²/s, aún más preferentemente de 70 a 120 mm²/s). La viscosidad cinemática es un valor medido de acuerdo con JIS K 2283 (2000).

La temperatura de fluidez crítica del agente suavizante (IV) es preferentemente de -40 a 0 °C, más preferentemente de -30 a 0 °C. La temperatura de inflamación del agente suavizante (IV) (método COC) es preferentemente de 200 a 400 °C, más preferentemente de 250 a 350 °C.

Como agente suavizante (IV), se prefieren el aceite de proceso de petróleo, el co-oligómero líquido de etileno/α-olefina y la parafina líquida, se prefiere más el aceite de proceso de petróleo y se prefiere más el aceite de proceso parafínico.

Se puede usar uno solo o dos o más tipos de agentes suavizantes (IV), ya sea de forma individual o en combinación.

Como agente suavizante (IV), por ejemplo, se puede usar aceite de proceso parafínico y aceite de proceso nafténico (preferentemente aceite de proceso parafínico) de productos comerciales con nombre comercial serie "Aceite de Proceso Diana" comercializado por Idemitsu Kosan Co., Ltd. y similares.

El contenido de agente suavizante (IV) puede ser de 5 a 200 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la suma total de la composición de resina, y es preferentemente de 5 a 100 partes en masa, más preferentemente de 5 a 50 partes en masa, incluso más preferentemente de 5 a 25 partes en masa.

50 (Agente de reticulación (V))

Además, la composición puede contener un agente de reticulación como componente (V) (en lo sucesivo denominado agente de reticulación (V)). Los ejemplos de agente de reticulación (IV) incluyen un generador de radicales, azufre, un compuesto de azufre, etc.

Los ejemplos de generador de radicales incluyen peróxidos orgánicos, tales como monoperóxidos de dialquilo tales

como peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butilcumilo, etc.; diperóxidos tales como 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexino-3, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4-bis(t-butilperoxi)valerato, etc.; peróxidos de diacilo tales como peróxido de benzoílo, peróxido de p-clorobenzoílo, peróxido de 2,4-diclorobenzoílo, etc.; peróxidos de monoacilalquilo tales como benzoato de t-buperoxi, etc.; percarbonatos tales como carbonato de t-butilperoxiisopropilo, etc.; peróxidos de diacilo tales como peróxido de diacetilo, peróxido de lauroílo, etc. Se puede usar uno solo o dos o más tipos de éstos, ya sea de forma individual o en combinación. Sobre todo, se prefieren 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano y peróxido de dicumilo, desde el punto de vista de reactividad.

En caso de usar un generador de radicales, el contenido del mismo es preferentemente de 0,01 a 15 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la suma total de la composición de resina, más preferentemente de 0,05 a 10 partes en masa.

Los ejemplos de compuesto de azufre incluyen monocloruro de azufre, dicloruro de azufre, etc.

En caso de usar azufre o un compuesto de azufre, el contenido del mismo es preferentemente de 0,1 a 20 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la suma total de la composición de resina, más preferentemente de 0,5 a 10 partes en masa, incluso más preferentemente de 1 a 10 partes en masa.

Como agente de reticulación (V), además, también se puede usar una resina fenólica tal como una resina de alquilfenol, una resina de bromoalquilfenol, etc.; o una combinación de p-quinona dioxima y dióxido de plomo, una combinación de p.p´-dibenzoilquinona dioxima y tetróxido de triplomo, o similares.

(Coadyuvante de reticulación (VI))

10

15

30

50

55

Además, la composición de resina puede contener un coadyuvante de reticulación como componente (VI) [en lo sucesivo denominado coadyuvante de reticulación (VI)]. Como coadyuvante de reticulación (VI), se puede usar cualquier coadyuvante de reticulación conocido. Por ejemplo, se mencionan monómeros monofuncionales tales como trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, trimellitato de trialilo, 1,2,4-bencenotricarboxilato de trialilo, isocianurato de trialilo, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,9-nonanodiol, dimetacrilato de 1,10-decanodiol, poli(metacrilato de etilen glicol), dimetacrilato de etilen glicol, dimetacrilato de dietilen glicol, dimetacrilato de trietilen glicol, divinilbenceno, dimetacrilato de glicerol, metacrilato de 2-hidroxi-3-acriloiloxipropilo, etc.; cloruro estannoso, cloruro férrico, ácidos sulfónicos orgánicos; policloropreno, polietileno clorosulfonado, etc. Sobre todo, se prefiere isocianurato de trialilo.

Se puede usar uno solo o dos o más tipos de coadyuvantes de reticulación (VI), ya sea de forma individual o en combinación.

En caso de usar un coadyuvante de reticulación (VI), el contenido del mismo es preferentemente de 0,1 a 40 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la suma total de la composición de resina, más preferentemente de 0,5 a 20 partes en masa, incluso más preferentemente de 2 a 10 partes en masa.

(Promotor de reticulación (VII))

Además, la composición de resina puede contener un promotor de reticulación como componente (VII) (en lo sucesivo denominado promotor de reticulación (VII)). Los ejemplos de promotor de reticulación (VII) incluyen tiazoles tales como N,N-diisopropil-2-benzotiazol sulfenamida, 2-mercaptobenzotiazol, 2-(4-morfolinoditio)benzotiazol, etc.; guanidinas tales como difenilguanidina, trifenilguanidina, etc.; productos de reacción de aldehído-amina o productos de reacción de aldehído-amoníaco tales como producto de reacción de butilaldehído-anilina, producto de reacción de hexametilentetramina-acetaldehído, etc.; imidazolinas tales como 2-mercaptoimidazolina, etc.; tioureas tales como tiocarbanilida, dietilurea, dibutiltiourea, trimetiltiourea, di-orto-toliltiourea, etc.; disulfuro de dibenzotiazilo; monosulfuros de tiurama o polisulfuros de tiurama tales como monosulfuro de tetrametiltiurama, disulfuro de tetrametiltiurama, tetrasulfuro de pentametiltiruama, etc.; tiocarbamatos tales como dimetilditiocarbamato de cinc, etilfenilditiocarbamato de cinc, dimetilditiocarbamato de selenio, dietilditiocarbamato de teluro, etc.; xantogenatos tales como dibutilxantogenato de cinc, etc.; óxido de cinc, etc. Se puede usar uno solo o dos o más tipos de promotores de reticulación (VII), ya sea de forma individual o en combinación.

[Otros componentes]

La composición de resina de la presente invención puede además contener cualquier otro polímero termoplástico. Los ejemplos del otro polímero termoplástico incluyen resinas de poli(éter de fenileno); poli(resinas de amida) tales como poliamida 6, poliamida 6.6, poliamida 6.10, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 6.12, polihexametilendiamina tereftalamida, polihexametilendiamina isoftalamida, poliamida que contiene un grupo xileno, etc.; poli(resinas de éster) tales como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), etc.; resinas acrílicas tales como poli(acrilato de metilo), poli(metacrilato de metilo), etc.; poli(resinas de oximetileno) tales como poli(homopolímero de oximetileno), poli(copolímero de oximetileno), etc.; resinas estirénicas tales como homopolímero de estireno, resina de acrilonitrilo-estireno, resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno, etc.; poli(resinas de carbonato); elastómeros de estireno e hidrogenados de los mismos o derivados modificados de los mismos (pero exceptuando los líquidos) tales como

caucho copolímérico de estireno/butadieno, caucho copolimérico de estireno/isopreno, etc.; cauchos naturales; cauchos de cloropreno; cauchos acrílicos; cauchos de acrilonitrilo/butadieno; cauchos de epiclorhidrina; cauchos de silicona; polietilenos clorosulfonados; cauchos de uretano; poli(elastómeros de uretano); poli(elastómeros de áster); resinas de poli(cloruro vinílico) blandas, etc.

Dentro de un intervalo que no limita los efectos ventajosos de la presente invención, la composición de resina de la presente invención puede contener además diversos aditivos. Los ejemplos de aditivos incluyen un lubricante, un agente espumante, un agente de nucleación, un antioxidante, un estabilizador térmico, un agente a prueba de luz, un agente impermeabilizante, un inactivador de metal, un absorbente UV, un estabilizador de luz, un inhibidor de cobre, un material de relleno, un agente de refuerzo, un agente antiestático, un agente antimicrobiano, un agente antifúngico, un dispersante, un colorante, etc. Un solo tipo o dos o más tipos de éstos pueden estar presentes, ya sea de forma individual o en combinación.

Sobre todo, se prefiere un lubricante que tenga un efecto de mejora de la fluidez de la composición de resina y un efecto de prevención de la degradación térmica. Los ejemplos de lubricante incluyen aceites de silicona; lubricantes de hidrocarburo tales como cera de parafina, cera microcristalina, poli(cera de etileno), etc.; estearato de butilo, monoglicérido de ácido esteárico, tetraestearato de pentaeritritol, estearato de estearilo, monoamidas de ácido graso insaturado, etc. Se puede usar uno solo o dos o más tipos de éstos, ya sea individualmente o en combinación.

En caso de usar un lubricante, el contenido del mismo es preferentemente de 0,01 a 3 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la composición de resina excepto el lubricante, más preferentemente de 0,05 a 1 parte en masa, incluso más preferentemente de 0,1 a 0,8 partes en masa.

20 Se puede usar un agente espumante en la producción de sellantes de intemperie. Los ejemplos de agente espumante incluyen agentes espumantes inorgánicos tales como carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, hidrogenocarbonato de sodio, nitrito de amonio, borohidruro de sodio, azidas, etc.; agentes espumantes orgánicos, N,N'-dinitropentametilentetramina, compuestos N-nitros tales como dinitrosotereftalamida, etc.; compuestos azo tales como azobisisobutironitrilo, azodicarbonamida, azodicarboxilato de bario, etc.; fluoroalcanos tales como tricloromonofluorometano, dicloromonofluorometano, etc.; compuestos de 25 sulfonilhidrazina tales como hidrazida de paratoluensulfonilo, hidrazida de difenilsulfona-3,3´-disulfonilo, 4,4´oxibis(bencenosulfonilhidrazida), alilbis(sulfonilhidrazida), etc.; compuestos de sulfonilsemicarbazida tales como ptoluensulfonilsemicarbazida, 4,4'-oxibis(bencenosulfonilsemicarbazida), etc.; compuestos de triazol tales como 5morfolil-1,2,3,4-tiatriazol, etc.; partículas finas termo-expansibles de un compuesto termo-expansible tal como 30 isobuteno, pentano o similar, encapsulado en microcápsulas de una resina termoplástica de cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, acrilato, metacrilato o similar. Se puede usar un solo o dos o más tipos de éstos, ya sea de forma individual o en combinación.

En caso de que el sellante de intemperie sea un artículo en forma de espuma como se ha mencionado anteriormente, opcionalmente puede contener un agente de nucleación, según sea necesario. Los ejemplos de agente de nucleación incluyen óxidos metálicos, óxidos de composite, carbonatos metálicos, sulfatos metálicos, hidróxidos metálicos y similares, tales como talco, sílice, alúmina, mica, titania, óxido de cinc, zeolita, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sulfato de bario, hidróxido de aluminio, etc. El uso de un agente de nucleación tiende a controlar de forma sencilla el diámetro de célula de las células de espuma del artículo en forma de espuma, facilitando por tanto la producción de artículos en forma de espuma que tienen flexibilidad apropiada.

En la presente descripción, aun cuando las combinaciones específicas no se describen claramente, se pueden combinar las condiciones preferidas con otras definiciones, y se prefiere más una combinación de definiciones preferidas.

Ejemplos

15

35

45

50

55

La presente invención se describe más concretamente con referencia a los Ejemplos y otros, pero la presente invención no está restringida en modo alguno por estos Ejemplos. Se midieron las propiedades físicas de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos y se evaluaron de acuerdo con los métodos mencionados a continuación.

[Método de medición y evaluación]

(1) Peso molecular promedio expresado en peso (Mw) y distribución de peso molecular (Mw/Mn) de diversos copolímeros de bloques hidrogenados y copolímeros hidrogenados (x-1) y peso molecular promedio expresado en peso (Mw) del bloque polimérico (A) [Tabla 2]

Se analizaron el peso molecular promedio expresado en peso del copolímero de bloques hidrogenado y el copolímero hidrogenado (x-1) obtenido en los Ejemplos de Producción, a través de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) para determinar su peso molecular promedio expresado en peso equivalente en poliestireno convencional.

Aparato: aparato GPC "HLC-8020" (fabricado por Tosoh Corporation)

Columnas de separación: se concatenaron en serie "TSKgel GMHXL", "G4000HXL" y "G5000HXL", todas

fabricadas por Tosoh Corporation.

Eluyente: tetrahidrofurano

Caudal de eluyente: 1,0 ml/min Temperatura de columna: 40 °C

5 Método de detección: índice de refracción diferencial (RI)

Se determinó el peso molecular promedio expresado en peso del bloque polimérico (A) por medio de toma de muestra del líquido después de la polimerización, para proporcionar el bloque polimérico en el proceso de producción, seguido de análisis de la muestra.

(2) Contenido de bloque polimérico (A) y tasa de hidrogenación del bloque polimérico (B) en diversos copolímeros de bloques hidrogenados y copolímeros hidrogenados (x-1) [Tabla 2]

Se midieron los datos a través de RMN-1H.

Aparato: aparato de resonancia magnética nuclear "ADVANCE 400 Nano Bay" (fabricado por Bruker Corporation)

Disolvente: cloroformo deuterado

(3) Cantidad de enlace vinílico (contenido total de enlace-1,2 y enlace-3,4) en el bloque polimérico (B) en diversos copolímeros de bloques hidrogenados y copolímeros hidrogenados (x-1) [Tabla 2]

Se analizó el copolímero de bloques o copolímero antes de la hidrogenación a través de RMN-1H, en el que se calculó que la proporción de área de pico del enlace-1,2 y el enlace-3,4 con respecto al total de área de pico del enlace-1,2 y enlace-3,4 y el área de pico del enlace-1,4 era la cantidad de enlace vinílico.

[Materias primas usadas]

15

35

40

20 Copolímeros de bloques hidrogenado (a), (a')

Se usaron los copolímeros de bloques hidrogenados (a-1) a (a-11) y (a'-1) a (a'-6) obtenidos en los siguientes Ejemplos de Producción 1 a 17.

Copolímero hidrogenado (x)

Se usó el polímero (x-1) de dieno conjugado hidrogenado obtenido en el siguiente Ejemplo de Producción 18.

25 Copolímero hidrogenado (y)

Se usó el copolímero (y-1) de bloques hidrogenado obtenido en el siguiente Ejemplo de Producción 19.

Poli(resina olefínica) (b)

Poli(resina propilénica) (b-1): copolímero aleatorio propilénico ["F327" (nombre comercial), fabricado por Prime Polymer Co., Ltd., MFR = 7 g/10 minutos (230 °C, 21,2 N), punto de fusión 145 °C]

Poli(resina propilénica) (b-2): copolímero aleatorio propilénico ["Purrell RP373R" (nombre comercial), fabricado por Lyondell Basell Industries Corporation, MFR = 25 g/10 minutos (230 °C, 21,2 N), punto de fusión 150 °C]

[Ejemplo de Producción 1]

Se colocaron 50 kg de disolvente, ciclohexano y 20 g de iniciador de polimerización aniónico, una disolución de ciclohexano de un 10,5 % en masa de sec-butil litio (contenido de sec-butil litio 2,1 g) en un recipiente hermético a presión seco y purgado con nitrógeno, y se colocaron en el interior del mismo 280 g de base de Lewis, tetrahidrofurano. Se calentó hasta 50 °C, y posteriormente se añadieron 0,16 kg de estireno (1) y se polimerizó durante 1 hora, posteriormente se tomó una muestra para la determinación del peso molecular, y posteriormente se añadió una mezcla de 4,35 kg de isopreno y 3,45 kg de butadieno y se polimerizó durante 2 horas, a continuación se tomó una muestra para la determinación del peso molecular y, de forma adicional, se añadieron 0,16 kg de estireno (2) y se polimerizó durante 1 hora para proporcionar un líquido de reacción que contenía un copolímero de tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno.

Se añadió un catalizador de hidrogenación, carbono sobre paladio (cantidad de paladio sobre soporte: un 5 % en masa) al líquido de reacción en una cantidad de un 10 % en masa, con respecto al copolímero de bloques, y se hizo reaccionar bajo presión de hidrógeno de 2 MPa y 150 °C durante 10 horas.

45 Tras enfriamiento y descarga de presión, se retiró el paladio sobre carbono por medio de filtración, y se concentró el

filtrado y se secó de forma adicional a vacío para proporcionar un copolímero hidrogenado de tribloque de poliestirenopoli(isopreno-butadieno)-poliestireno (en lo sucesivo denominado "copolímero de bloques hidrogenado (a-1)"). Las cantidades de cada componente y reactivo usados se resumen en la Tabla 1-1. Los resultados de medición de las propiedades físicas del copolímero (a-1) de bloques hidrogenado se muestran en la Tabla 2.

5 [Ejemplo de Producción 2]

10

15

20

Se produjo un copolímero (a-2) de bloques hidrogenado de acuerdo con la misma operación que en el Ejemplo de Producción 1, exceptuando que se añadió una mezcla de 4,35 kg de isopreno y 3,45 kg de butadieno y se polimerizó durante 2 horas, a continuación se tomó una muestra para la determinación de peso molecular, y se añadió un agente de acoplamiento de benzoato de metilo y se acopló durante 1 hora para proporcionar un líquido de reacción que contenía un copolímero de bloques. Los resultados de la medición de las propiedades físicas del copolímero (a-2) de bloques hidrogenado se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo de Producción 3 a Ejemplo de Producción 17]

Se produjeron copolímeros (a-3) a (a-11) y (a´-1) a (a´-6) de bloques hidrogenados de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1 exceptuando que se modificó la cantidad de cada componente y el reactor a usar como en la Tabla 1-1 o la Tabla 1-2. Los resultados de medición de las propiedades físicas de los copolímeros (a-3) a (a-11) y (a´-1) a (a´-6) de bloques hidrogenados se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo de Producción 18]

Se produjo un copolímero (x-1) de dieno conjugado hidrogenado (en lo sucesivo denominado copolímero hidrogenado (x-1)) de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, exceptuando que no se usó estireno como monómero. Los resultados de la medición de las propiedades físicas del copolímero hidrogenado (x-1) se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo de Producción 19]

Se produjo un copolímero (y-1) de bloques hidrogenado de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, exceptuando que se modificó la cantidad de cada componente y reactor como en la Tabla 1-2. Los resultados de la medición de las propiedades físicas del copolímero hidrogenado (y-1) se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1-1

Copolíme	Copolímero de bloques hidrogenado (a)	Ejemplo de Producción 1	Ejemplo de Ejemplo de Producción 1 Producción 2	Ejemplo de Producción 3	Ejemplo de	Ejemplo de Producción 5	Ejemplo de Producción 6	Ejemplo de Producción 7	Ejemplo de Producción 8	Ejemplo de Producción 9	Ejemplo de Producción 10
		a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6	a-7	a-8	a-9	a-10
	Ciclohexano	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	20,0	50,0	50,0	50,0	50,0
	Sec-butil litio	0,020	0,040	0,020	0,020	0,084	0,061	0,072	0,084	0,078	0,007
	Estireno (1)	0,16	0,33	0,33	0,16	0,56	0,37	0,48	0,32	0,47	60'0
	Estireno (2)	0,16	1		0,16	0,07	0,10	0,30	0,32	1	60'0
:	Isopreno	4,35	4,35	4,35	1	8,44	8,52	8,36	8,44	8,52	2,32
Cantidad	Butadieno (1)	3,45	3,45	3,45	7,80	6,70	6,77	6,64	6,70	6,77	1,84
(gu) pppp	Base de Lewis										
	Tetrahidrofurano	0,29	0,29	0,29	1	0,29	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31
	TMEDA*1	1	ı	,	900'0	1	1	1	1	1	1
	Agente de acoplamiento										
	Benzoato de metilo	1	0,003	1	1	1	1	1	1	1	1

Tabla 1-2

Ejemplo de Producción 19	y-1	50,0	0,166	1,5	1,5	13,6	1					
Ejemplo de Producción 18	x-1	90'09	0,020	ı	ı	4,35	3,45		0,29	1		
Ejemplo de Producción 17	a´-6	9'09	0,076	0,50	1,50	8,20	6,50		0,31	1		
Ejemplo de Producción 16	a'-5	9'09	0,020	0,16	0,16	4,35	3,45		0,29	1		1
Ejemplo de Producción 15	a'- 4	50,0	0,020	0,16	0,16	4,35	3,45		60,03			1
Ejemplo de Producción 14	a'-3	50,0	960'0	0,95	0,95	1	13,87			0,031		1
Ejemplo de Producción 13	a'-2	50,0	0,085	0,63	0,63	8,08	6,42		0,31			1
Ejemplo de Producción 12	a'-1	50,0	0,048	0,44	0,44	6,47	5,14		06,0			1
Copolímero de bloques hidrogenado (a´), otros		Ciclohexano	Sec-butil litio	Estireno (1)	Estireno (2)	Isopreno	Butadieno (1)	Base de Lewis	Tetrahidrofurano	TMEDA*1	Agente de acoplamiento	Benzoato de metilo
Copolíme			•	•	•		Cantidad Lisada (kg)	(6), 2000	•	•		

[Descripción de la Nota de la Tabla 1]

 ${}^{\star}1{:}\ Tetrametiletilendiamina,\ fabricada\ por\ Wako\ Pure\ Chemical\ Industries,\ Ltd.$

Tasa de hidrogenación (% en moles) 92 92 66 92 92 92 92 92 92 92 92 92 66 92 20 92 Cantidad de Enlace de Vinilo (% en moles) Bloque Polimérico (B) 09 9 27 09 09 9 09 9 9 09 9 09 20 9 09 9 4 (relación molar) Isopreno/ Butadieno 50/50 50/50 0/100 50/50 50/50 50/50 50/50 50/50 50/50 50/50 50/50 50/50 0/100 50/50 50/50 50/50 20/20 100/0 Isopreno/ Butadieno (relación en masa) 55/45 100/0 55/45 55/45 55/45 0/100 55/45 55/45 55/45 55/45 55/45 55/45 55/45 55/45 55/45 0/100 55/45 55/45 55/45 polimérico (A) Mw total del plodue 10.000 11.000 10.000 10.000 10.000 15.000 11.000 12.000 10.000 10.000 16.000 4.600 4.700 6.5004.600 3.700 0.09.9 9.000 Bloque Polimérico (A) Mw de un bloque polimérico (A) 2.500, 4.000 1.000, 3.700 500, 4.100 10.000 5.000 5.000 5.000 2.300 3.700 7.500 3.300 5.500 4.500 6.000 5.000 5.000 5.500 4.000 0 Contenido de Bloque Polimérico (A) (% en masa) 18,0 12,0 12,0 4,0 4,0 4,0 4,0 4,0 3,0 4,9 4,0 3,0 4,0 4,9 7,0 8,0 4,0 4,0 0 Distribución de Peso Molecular (Mw/Mn) Copolímero de bloques hidrogenado (a), (a'), otros 1,2 1,2 ر ا 1,3 Ξ, 1,2 Ξ, Ξ, 1,3 1,1 - _ Ξ, Ξ. Ξ. Ξ, Mw Total 370.000 420.000 175.000 195.000 175.000 180.000 195.000 155.000 370.000 178.000 370.000 240.000 560.000 210.000 165.000 370.000 360.000 370.000 219.000 a,-6 a-10 a'-5 a-11 a'-1 а -'n a'-4 a-5 a-8 а.1 a-2 a-4 a-6 a-7 a-9 a-ٰک ۲ a-3 <u></u> Ejemplo de Producción 18 Ejemplo de Producción 19 Ejemplo de Producción 15 Ejemplo de Producción 12 Ejemplo de Producción 13 Ejemplo de Producción 14 Ejemplo de Producción 16 Ejemplo de Producción 5 Ejemplo de Producción 6 Ejemplo de Producción 8 Ejemplo de Producción 10 Ejemplo de Producción 2 Ejemplo de Producción 4 Ejemplo de Producción 9 Ejemplo de Producción 11 Ejemplo de Producción 17 Ejemplo de Producción 3 Ejemplo de Producción 7 Ejemplo de Producción 1

Tabla 2

[Ejemplos 1 a 12 y Ejemplos Comparativos 1 a 9: producción de película]

De acuerdo con la formulación y la relación de mezcla mostradas en la Tabla 3 siguiente, se amasaron en masa fundida el copolímero (a) o (a´) de bloques hidrogenado o el copolímero hidrogenado y la poli(resina olefínica) (b) con un husillo individual a una temperatura de resina de 230 °C para producir la composición de resina. En este caso, la estructura de separación de fases de las composiciones de resina del Ejemplo 1 y Ejemplo 6 se confirmaron con un microscopio electrónico de transmisión. Los resultados se muestran en la Figura 1 y en la Figura 2. Se sabe que la composición de resina obtenida en el Ejemplo 1 se dispersó de manera más fina.

A continuación, usando una máquina de moldeo de inflado inferior con enfriamiento de agua, se moldeó la composición de resina a una temperatura de resina de 200 °C, a una temperatura de agua de enfriamiento de 20 °C, y a una velocidad lineal de 10 m/min para proporcionar una película de capa individual que tenía un espesor de 200 μm. Se midieron las propiedades físicas de la película resultante de acuerdo con los métodos mencionados a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

(4) Aptitud de moldeo de película

10

15

20

25

Se evaluó la aptitud de formación de película que surgía de la película resultante (en el moldeo, la cantidad de extrusión podría no ser constante, y la forma y dimensión del producto fueron desiguales o variaron de forma regular) y de la cantidad de sustancias extrañas y ojos de pez formados debido al fallo de amasado, basándose en los siguientes criterios de evaluación, y se consideró que el resultado era el índice de aptitud de moldeo de película.

- A: En ambas direcciones de MD y TD de la película cortada en 2 m en una dirección de MD, la precisión de espesor fue menor de ± 10 %, y no se confirmaron ni sustancias extrañas ni ojos de pez en la observación visual.
- B: En al menos una dirección de MD y TD de la película cortada en 2 m en una dirección de MD, la precisión de espesor fue de ± 10 %, y se confirmaron algunas sustancias extrañas y ojos de pez en la observación visual.

(5) Flexibilidad (módulo de Young)

Se preparó una muestra que tenía un tamaño de 25 mm x 75 mm, y usando un "Instron 3345" (fabricado por Instron Corporation), se midió el módulo de Young de la misma a 5 mm/min. Las que tuvieron un valor pequeño resultaron más excelentes en cuanto a flexibilidad. Se prefiere un valor de 255 MPa o menos, y se prefiere más un valor de 170 MPa o menos.

(6) Propiedad de tracción

Usando un "Instron 3345" (fabricado por Instron Corporation), se sometieron a ensayo la película de capa individual que tenía un espesor de 200 µm producida en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos de acuerdo con un método de JIS K 6251 (1993) a una velocidad de extracción de 50 mm/min para medir la resistencia de rotura por tracción en la dirección de MD, que se denomina índice de propiedad mecánica. La resistencia de rotura de tracción de la película es preferentemente de 17 MPa o más, más preferentemente de 27 MPa o más, incluso más preferentemente de 30 MPa o más.

	6													10									06		۷	402	38,5
	8													92									32		В	22	18,2
	7																				08		02		-		1
oarativo	9																		30				20		٧	190	34,6
Ejemplo Comparativo	2																	30					0/		В	288	30,4
Ejempl	4																30						02		В	302	30,2
	က															30							0/		٧	229	31,6
	2														08								02		٧	202	31,3
	1													30									0/		٧	183	35,6
	12		10																				06		Α	250	39,3
	11		65																				32		В	18	17,5
	10											30											20		Α	155	34,0
	6										30												20		Α	151	24,1
	8									30													20		Α	166	27,8
oldı	7								30														20		٧	165	31,0
Ejemplo	9							30															20		٧	144	30,5
	2						30																20		Α	160	30,1
	4	ı				30																	20		Α	155	34,7
	3				30																		20		Α	142	33,3
	2			30																			20		Α	149	33,2
	-		30																				20		۷	146	34,4
	ı	Copolímero de bloques hidrogenado (a)	a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6	a-7	a-8	a-9	a-10	Copolímero de bloques hidrogenado (a')	a'-1	a'-2	a'-3	a'-4	a'-5	a'-6	Copolímero hidrogenado (x)	x-1	Poli(resina olefínica) (b)	b-1 (MFR = 7 g/10 min)	b-2 (MFR = 25 g/10 min)	Aptitud de moldeo de película		Propiedad de tracción (resistencia de rotura: MPa)
												Composición	de resina/parte en masa													Propiedades	físicas

Tabla 3

A partir de los resultados de la Tabla 3, la película de la composición de resina que usa cualquiera de los copolímeros (a-1) a (a-10) de bloques hidrogenado tiene una excelente aptitud de moldeo de película y flexibilidad y es excelente en cuanto a propiedad de tracción. Considerando el equilibrio de aptitud de moldeo de película, flexibilidad y propiedad de tracción, se puede decir que la relación de contenido del copolímero (a) de bloques hidrogenado con respecto a poli(resina olefínica) (b) [(a)/(b)] es preferentemente de 15/85 a 50/50 en masa.

Por otra parte, la película de la composición de resina que usa cualesquiera de los copolímeros (a´-1) a (a´-3) o (a´-6) de bloques hidrogenados, en los que el contenido del bloque polimérico (A) es mayor de un 5 % en masa, es pobre en cuanto a flexibilidad (Ejemplos Comparativo 1 a 3 y 6). La película de la composición de resina que usa el copolímero (a´-4) de bloques hidrogenado que tiene una cantidad de enlace vinílico menor de un 30 % en moles o que usa (a´-5) que tiene una tasa de hidrogenación de menos de un 80 % en moles, es pobre en cuanto a aptitud de moldeo de película y flexibilidad (Ejemplos Comparativos 4 y 5). En caso de usar el polímero hidrogenado (x-1) que no contiene el bloque polimérico (A), el copolímero hidrogenado (x-1) no se podría premezclar de manera uniforme ya que sería semisólido y, por tanto, no se podría producir una película que tuviera una relación de mezcla predeterminada (Ejemplo Comparativo 7).

15 [Ejemplos 13 a 23 y Ejemplos Comparativos 10 a 15: producción de tubo]

De acuerdo con la formulación y la relación de mezcla mostrada en la Tabla 4 siguiente, el copolímero (a) o (a´) de bloques hidrogenado o el copolímero hidrogenado (x), y la poli(resina olefínica) (b) se amasaron en masa fundida con husillos gemelares a una temperatura de resina de 230 °C para producir la composición de resina. A continuación, usando un dispositivo de extrusión de husillo individual y una boquilla de tubo, se moldeó la composición de resina resultante a la temperatura mostrada en la Tabla 4 a la cual se confirmó la aptitud de moldeo, y posteriormente se enfrió rápidamente en un baño de enfriamiento a una temperatura de agua de 25 °C para producir un tubo que tenía un diámetro interno de 3 mm y un diámetro externo de 4 mm. Se midió el tubo resultante o se evaluó de acuerdo con los siguientes métodos. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

(7) Aptitud de moldeo de tubo

10

20

40

45

50

Se evaluó la aptitud de moldeo de tubo por el hecho de si el tubo moldeado se pudo extraer o no usando el dispositivo de extrusión de husillo individual a la temperatura mostrada en la Tabla 4, de acuerdo con los criterios de evaluación mostrados a continuación, y se consideró como un índice de aptitud de moldeo del tubo.

- A: El artículo moldeado que sale a través de la boquilla horizontal se extrajo sin problema alguno, y el moldeo del tubo concluyó con éxito.
- B: Al extraer el artículo moldeado que sale a través de la boquilla horizontal, se corta y no resulta posible obtener el moldeo de tubo, pero a través de la boquilla de enfriamiento con agua inferior, sí resultó posible el moldeo del tubo.
 - C: En cualquier caso de uso de la boquilla horizontal o la boquilla de enfriamiento con agua inferior, el artículo moldeado se corta durante la extracción, y el moldeo del tubo resultó imposible.

35 (8) Resistencia a la torsión

Se deformó circularmente a 25 °C el tubo que tenía una longitud total de 20 cm (diámetro externo 40 mm, diámetro interno 30 mm, espesor de pared 0,5 mm) obtenido en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, tras lo cual se midió el diámetro mínimo de plegado justo antes de la torsión y se consideró como un índice de resistencia a la torsión. Un valor pequeño indica una resistencia a la torsión más excelente, y se prefiere un valor de 16 m o menos, y se prefiere más un valor de 13 mm o menos.

(9) Tensión en masa fundida

Usando un tensiómetro en masa fundida de Capillograph (fabricado por Toyo Seiki Co., Ltd.), se precalentó la composición de resina a la misma temperatura que la temperatura de moldeo mostrada en la Tabla 4 en un cilindro (160 °C, 220 °C o 230 °C) durante 5 minutos, y posteriormente se expulsó hasta el capilar (Φ 1 mm, L/D = 10) a una velocidad de 10 mm/min por medio de un pistón, y se extrajo la hebra resultante a una velocidad constante de 20 m/min. A lo largo de la trayectoria, se leyó la carga en un medidor de tensión por medio de una polea y se registró, y se calculó el promedio de los datos leídos 10 segundos después de que la curva de carga se estabilizara tras el comienzo de la medición, para proporcionar un valor medio en forma de tensión en masa fundida. Se prefiere una tensión en masa fundida grande, ya que la hebra apenas se corta. Se prefiere una tensión en masa fundida de 0,001 N o más. Se prefiere más un valor de 0,002 N o más, y se prefiere incluso más un valor de 0,003 N o más.

	15													22										45	Α	200	18	0,004
0,	14																		65					35	A	170	18	0,018
Ejemplo Comparativo	13																				<u> </u>			32	၁	160	ı	menor que 0,001
jemplo C	12															<u> </u>								32	٧	170	20	0,012
Ш	11														<u> </u>									32	٧	170	15	0,004
	10													<u> </u>										32	٧	200	15	0,007
	23		13								25													35	Α	160	10	0,004
	22									25									13					35	Α	160	13	0,005
	21		13							52														35	٧	160	12	0,006
	20		22																					45	Α	220	15	0,003
	19											9												32	В	230	12	0,008
Ejemplo	18										<u> </u>													32	В	160	6	0,001
	17									92														35	В	160	12	0,002
	16								92															32	٧	160	12	0,003
	15							9																32	٧	160	6	0,003
	14						99																	32	Α	160	10	0,003
	13		9																					32	٧	220	11	900'0
		Copolímero de bloques hidrogenado (a)	a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6	a-7	a-8	a-9	a-10	Copolímero de bloques hidrogenado (a')	a'-1	a'-2	a'-3	a'-4	a'-5 i	a'-6	Copolímero hidrogenado (x)	x-1	Poli(resina olefínica) (b)	b-1 (MFR = 7 g/10 min)	b-2 (MFR = 25 g/10 min)	Aptitud de moldeo del tubo	Temperatura de moldeo (°C)	Resistencia de torsión (mm)	Tensión en masa fundida (N)
												Composición de a-10	resina/parte en masa														Propiedades	risicas

Tabla 4

A partir de los resultados de la Tabla 4, el tubo de la composición de resina que usa cualesquiera de los copolímeros (a-1) y (a-5) a (a-10) de bloques hidrogenados tiene una excelente resistencia a la torsión y es excelente en cuanto a aptitud de moldeo del tubo. Además, en caso de usar los copolímeros (a-1) y (a-5) a (a-7) de bloques hidrogenados, la tensión en masa fundida también es buena (Ejemplos 13 a 16). Además, usando de forma adicional el copolímero (a) de bloques hidrogenado, los resultados son que la aptitud de moldeo del tubo es buena, la temperatura de moldeo es baja y la resistencia a la torsión y la tensión en masa fundida son buenas (Ejemplos 21 y 23). También en caso de usar tanto el copolímero (a) de bloques hidrogenado como el copolímero (a´) de bloques hidrogenado (Ejemplo 22), los resultados son que la aptitud de moldeo es buena, la temperatura de moldeo es baja, la tensión en masa fundida es buena y la resistencia a la torsión es buena.

- Por otra parte, el tubo de la composición de resina que usa cualesquiera de los copolímeros (a´-1) a (a´-3) o (a´-6) en los que el contenido del bloque polimérico (A) es mayor que un 5 % en masa es pobre en cuanto a resistencia de torsión (Ejemplos Comparativos 10 a 12, 14 y 15). La composición de resina que usa el copolímero hidrogenado (x-1) que no contiene el bloque polimérico (a) es pobre en cuanto a aptitud de moldeo del tubo y, por tanto, falló en cuanto a la formación del tubo (Ejemplo Comparativo 13).
- 15 [Ejemplos 24 a 28, Ejemplos Comparativos 16 a 18: producción de adhesivo sensible a la presión]

De acuerdo con la formulación y la relación de mezcla mostrada en la Tabla 5 siguiente, se premezclaron los componentes para preparar un adhesivo sensible a la presión. Se añadió el adhesivo sensible a la presión sobre tolueno para preparar una disolución en tolueno del mismo que tuviera una concentración de sólidos de un 30 % en masa. Usando una cuchilla de doctor, se aplicó la disolución en tolueno sobre una película de poli(tereftalato de etileno) (PET) que tenía un espesor de 50 μ m (nombre comercial "Teijin Tetron Film G2", fabricada por Teijin DuPont Film Co., Ltd.) y se secó a 110 $^{\circ}$ C durante 5 minutos para producir una película que tenía una capa adhesiva sensible a la presión sobre la película de PET que servía de capa de sustrato. En esta película, el espesor de la capa adhesiva sensible a la presión fue de 25 μ m.

Se midió la película resultante en cuanto a resistencia de despegado y se evaluó en el punto de depósito de adhesivo, de acuerdo con los métodos mencionados a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

(10) Resistencia de despegado (23 ºC)

20

25

40

Se pegó la película obtenida en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos siguientes a una placa de resina acrílica suave (nombre comercial "Comoglass P", espesor 3 mm, fabricada por Kuraray Co., Ltd.) de tal forma que se pudo mantener la capa adhesiva sensible a la presión de la misma en contacto con la placa de resina acrílica, y se cortó esto con una anchura de 25 mm para proporcionar una muestra de ensayo. Usando un rodillo de caucho de 2 kg, se prensó la muestra de ensayo desde el lado de capa de sustrato de la misma a una velocidad de rodillo de 20 mm/min, y posteriormente se dejó durante 30 minutos en una atmósfera a 23 ± 1 $^{\circ}$ C y una humedad de 50 ± 5 %. Posteriormente, de acuerdo con JIS Z 0237 (2009), se midió la resistencia de despegado a 180° de la película protectora a una tasa de despegado de 300 mm/min para dar la resistencia de despegado (23 $^{\circ}$ C).

La resistencia de despegado (23 ºC) es preferentemente de 4,0 N/25 mm o más.

(11) Evaluación de depósito de adhesivo

De la misma manera que en (10) anterior, se dejó la muestra, tras prensado por medio de un rodillo de caucho de 2 kg, a una temperatura de 80 °C ± 1 °C durante 1 hora, posteriormente se enfrió en una atmósfera a 25 °C durante 0,5 horas, y se despegó, tras lo cual se evaluó el depósito de adhesivo (componente de capa adhesiva sensible a la presión) que había quedado sobre la superficie de la placa de resina acrílica a través de evaluación visual.

Preferentemente, el adhesivo sensible a la presión proporcionó una puntuación de evaluación A o B, más preferentemente una puntuación de evaluación A.

- A: Sin deposito de adhesivo por completo.
- B: Queda contaminante sobre la placa de resina acrílica, y se aprecia una parte nublada de color blanco.
- 45 C: La composición sensible a la presión proporcionó fallo de cohesión y dio lugar a depósito de adhesivo sobre toda la superficie.

Tabla 5

ırativo	18					80		20	6,7	В
Ejemplo Comparativo	11						100		12,0	၁
Ejemp	16					100			3,2	Α
	28	80						20	12,7	В
	22				100				8,1	∢
Ejemplo	56			100					8,5	A
	25		100						8,2	۷
	24	100							6,8	∢
		(% en masa)	(% en masa)	(% en masa)	(% en masa)	(% en masa)	(% en masa)	(% en masa)	(N/25 mm)	(N/25 mm)
Mw total del	(A)	10000	6500	4600	0099	16000	0			
Contenido del bloque polimérico (A)	(% en masa)	4,0	4,9	4,0	4,9	12,0	0,0		(23°C)	dhesivo
Mw total del copolímero de	bloques hidrogenado (a)	370000	195000	175000	195000	219000	360000	-	Resistencia al despegado (23°C)	Evaluación de depósito adhesivo
Adhesivo sensible	a la presión	Copolímero de bloques hidrogenado (a-1)	Copolímero de bloques hidrogenado (a-7)	Copolímero de bloques hidrogenado (a-8)	Copolímero de bloques hidrogenado (a-11)	Copolímero de bloques hidrogenado (a:6)	Copolímero hidrogenado (x-1)	Resina adherente*2		

[Descripción de la Nota de la Tabla 5]

*2: Resina de petróleo alicíclica "Alcon P-125", punto de reblandecimiento 125 ± 5 ℃, fabricada por Arakawa Chemical Industries, Ltd.

A partir de los resultados de la Tabla 5, se sabe que el adhesivo sensible a la presión que usa el copolímero (a-1) o (a-8) de bloques hidrogenado es excelente en cuanto a resistencia de despegado y proporciona escaso depósito de adhesivo. A partir de la comparación entre el Ejemplo 25 que usa el copolímero (a-7) de bloques hidrogenado y el Ejemplo 27 que usa el copolímero (a-11) de bloques hidrogenado, el resultado fue que el copolímero de tribloque de A-B-A del copolímero (a-7) de bloques hidrogenado en el que los bloques poliméricos (A) sobre los lados derecho e izquierdo difieren en Mw resultó más excelente en cuanto a resistencia de despegado que en caso de usar el copolímero (a-11) de bloques hidrogenado en el que los bloques poliméricos (A) sobre ambos lados son sustancialmente los mismos en punto de Mw.

Por otra parte, la resistencia de despegado a 23 °C del adhesivo sensible a la presión que usa el copolímero (a´-6) de bloques hidrogenado fue baja (Ejemplo Comparativo 16). La resistencia de despegado de adhesivo sensible a la presión que usa el copolímero hidrogenado (x-1) fue notablemente baja. (Ejemplo Comparativo 17). Con respecto al copolímero (a´-6) de bloques hidrogenado combinado con una resina adherente para mejorar la adhesividad sensible a la presión de la composición resultante, la resistencia de despegado de la misma aumentó, pero el depósito de adhesivo permaneció igual. Concretamente, en este caso, no fue posible cumplir ni la elevada resistencia de despegado ni la reducción de depósito de adhesivo (Ejemplo Comparativo 28).

[Ejemplos 29 a 31, Ejemplos Comparativos 19 a 20: producción de adhesivo]

De acuerdo con la formulación y la relación de mezcla mostrada en la Tabla 6, se amasaron los componentes en masa fundida usando un mezclador por lotes a 230 °C y una velocidad de revolución de husillo de 200 rpm (200 min⁻¹) para producir un adhesivo. Se midieron la dureza y la resistencia de adhesión del adhesivo de acuerdo con los métodos mencionados a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

(12) Dureza

10

15

20

25

50

Se moldeó por prensado la composición de resina obtenida en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos por medio de compresión a 230 °C y bajo una carga de 100 kgf/cm² (10 N/mm²) durante 5 minutos, usando una máquina de moldeo por presión y compresión "NF-37" fabricada por Shinto Metal Industries Corporation y usando un bastidor metálico revestido de Teflon (marca comercial registrada) como espaciador, y posteriormente se moldeo por presión por medio de compresión a 18 °C y bajo una carga de 15 kgf/cm² (1,5 N/mm²) durante 1 minuto para producir una lámina que tenía un espesor de 1 mm.

Se usó como blanco de muestra de ensayo una pieza de pesa N° . 5 de acuerdo con JIS K 6251 (1993) fuera de la lámina.

30 Se midió la dureza de la muestra de ensayo resultante usando un dispositivo de indentación de durómetro de acuerdo con JIS K 6253-3 (2012). Una dureza más baja significa una flexibilidad más excelente.

(13) Resistencia de adhesión

(13-1) Producción de muestra de ensayo de medición (laminado)

[Producción de laminado con placa de vidrio]

Se lavaron ambas superficies de una placa de vidrio que tenía una longitud de 75 mm, una anchura de 25 mm y un espesor de 1 mm, con disoluciones de limpieza de una disolución acuosa de tensioactivo, metanol, acetona y agua destilada por ese orden, y se secó. La placa de vidrio, la lámina preparada en la medición de (12) Dureza anteriormente mencionada y la lámina de poli(tereftalato de etileno) (PET) que tenía un espesor de 50 µm se colocaron en forma de capas por ese orden, y se dispusieron en la parte central de un espaciador metálico que tenía una dimensión externa de 200 mm x 200 mm, una dimensión interna de 150 mm x 150 mm y un espesor de 2 mm.

Las láminas en forma de capas y el espaciador metálico se intercalaron entre láminas de politetrafluoroetileno, y posteriormente se intercalaron entre placas metálicas desde el exterior, y usando una máquina de moldeo por compresión, se moldeó por compresión a una temperatura de 160 °C bajo una carga de 20 kgf/cm² (2 N/mm²) durante 3 minutos para producir un laminado de PET/composición de resina/placa de vidrio.

45 [Producción del laminado con placa de polipropileno]

Se produjo un laminado de PET/composición de resina/placa de polipropileno de acuerdo con la misma operación que para la producción del laminado con la placa de vidrio anteriormente mencionado, exceptuando que se usó una placa de polipropileno que tenía una longitud de 75 mm, una anchura de 25 mm y un espesor de 1 mm, tal y como se produjo por medio de moldeo por inyección de polipropileno ("Novatec PP MA3" (nombre comercial), fabricado por Japan Polypropylene Corporation).

(13-2) Medición de resistencia de adhesión

Usando un "Instron 5566" fabricado por Instron Corporation y de acuerdo con JIS K 6854-2 (1999), se sometió a ensayo el laminado producido anteriormente en (13-1) en cuanto a resistencia de adhesión a un ángulo de despegado

de 180º y una tasa de extracción de 50 mm/min, midiendo de este modo la resistencia de adhesión (resistencia de despegado) del mismo. Los valores más grandes son más excelentes como adhesivo.

Tabla 6

Adhesivo	Mw total del copolímero de	Contenido de bloque	Mw total del bloque			Ejemplo		,	nplo arativo
	bloques hidrogenado (a)	polimérico (A) (% en masa)	polimérico (A)		29	30	31	19	20
Copolímero de bloques hidrogenado (a-1)	370000	4,0	10000	(parte en masa)	100		100		
Copolímero de bloques hidrogenado (a-8)	175000	4,0	4600	(parte en masa)		100			
Copolímero de bloques hidrogenado (a'-6)	219000	12,0	16000	(parte en masa)				100	
Copolímero hidrogenado (x-1)	360000	0,0	0	(parte en masa)					100
Poli(resina olefínica) o polar*3	que tiene grupo			(parte en masa)	25	25	35	25	25
	Dureza			Tipo A	45	45	55	55	40
Resistencia de	PI	aca de vidrio		(N/25 mm)	56	50	70	56	20
adhesión	Placa	de polipropileno		(N/25 mm)	103	55	120	100	20

5 [Descripción de la Nota de la Tabla 6]

*3: Esta es una poli(resina olefínica) que tiene grupo polar producida de acuerdo con el método mencionado a continuación.

(Método de producción para poli(resina olefínica) que tiene grupo polar)

Usando un mezclador por lotes, se amasaron en masa fundida 42 g de polipropileno "Prime Polypro F327" (MFR [230

^oC, carga 2,16 kg (21 N)] = 7 g/10 min, fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.), 160 mg de anhídrido maleico y 42 mg de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano a 180 °C y a una velocidad de revolución de husillo de 40 rpm (40 min⁻¹) para preparar un polipropileno que tenía un grupo de anhídrido maleico. MFR [230 °C, carga 21 N] de polipropileno que tiene grupo anhídrido maleico resultante fue de 6 g/10 min, la proporción de grupo de anhídrido maleico que tiene unidad estructural fue de un 0,3 % y el punto de fusión fue de 138 °C.

La proporción de unidad estructural que tiene un grupo de anhídrido maleico fue un valor determinado a través de valoración del polipropileno que tiene grupo de anhídrido maleico resultante con disolución en metanol de hidróxido de potasio. El punto de fusión fue un valor leído a partir del pico endotérmico de la curva de calorimetría de barrido diferencial extraída a una tasa de calentamiento de 10 °C/min.

A partir de los resultados de la Tabla 6, se sabe que el adhesivo que usa el copolímero (a-1) o (a-8) de bloques hidrogenado tiene baja dureza y resulta excelente en cuanto a adhesividad a la placa de vidrio y la placa de polipropileno.

Por otra parte, el adhesivo que usa el copolímero (a´-6) de bloques hidrogenado o el copolímero hidrogenado (x-1) fue pobre en cuanto a adhesividad a la placa de vidrio y la placa de polipropileno (Ejemplos Comparativos 19 a 20).

25 [Ejemplos 32 a 34, Ejemplos Comparativos 21 a 22]

30

Se premezclaron todos los componentes en la relación de mezcla (unidad: parte en masa) mostrados en la Tabla 8, y posteriormente se alimentaron a un dispositivo de extrusión de husillo gemelar ["TEX-44XCT" fabricado por The Japan Steel Works, Ltd., longitud de husillo (L)/diámetro de husillo (D) = 42], posteriormente se amasaron en masa fundida en el interior a una temperatura de 170 a 200 °C y una velocidad de rotación de 300 min⁻¹, y se cortaron en caliente para producir una composición de resina en forma de pellas.

La composición de resina de tipo pella resultante se sometió a ensayo y se evaluó en cuanto a las propiedades físicas y las características de la misma de acuerdo con los métodos descritos a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

(14) Dureza

La composición de resina obtenida en los Ejemplos se moldeó por inyección usando una máquina de moldeo por inyección "EC75SX" (fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd.) a una temperatura de cilindro de 230 °C para producir una lámina que tenía una longitud de 100 mm, una anchura de 35 mm y un espesor de 2 mm. A continuación, de acuerdo con JIS K 6253-3 (2012), se colocaron en capas las láminas resultantes para proporcionar un laminado que tenía un espesor de 6 mm, y se midió la dureza de las mismas. Se usó un durómetro de tipo A como medidor de dureza, y se registró el valor numérico momentáneo como valor medido.

Los artículos moldeados que tenían una dureza menor fueron más excelentes en cuanto a flexibilidad.

- (15) Aptitud de moldeo por inyección
- La composición de resina obtenida en los Ejemplos se moldeó por inyección usando una máquina de moldeo por inyección "EC75SX" (fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd.) a una temperatura de cilindro de 230 °C para producir una lámina que tenía una longitud de 100 mm, una anchura de 35 mm y un espesor de 2 mm, y se cortó la lámina para proporcionar una muestra de ensayo que tenía una longitud de 50 mm y una anchura de 35 mm. Se comprobó la muestra de ensayo en cuanto a la presencia o ausencia de marcas de flujo a través de observación visual, y se evaluó la aptitud de moldeo de la misma de acuerdo con los siguientes criterios. Se prefiere A.
 - A: Sin marca de flujo
 - B: Pocas marcas de flujo
 - C: Muchas marcas de flujo
 - (16) Fuerza de adhesión
- 20 De acuerdo con el método mencionado a continuación, se midió la fuerza de adhesión a un adherente de caucho vulcanizado.

(Adherente de caucho vulcanizado)

EPDM vulcanizado:

De acuerdo con la formulación de formación de compuestos mostrada en la Tabla 7 siguiente, se amasaron un caucho copolimérico de etileno/propileno/dieno "EPT4045" (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.), negro de carbono "Dia Black H" (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation), un agente anti-envejecimiento "Nocrac 6C" (fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.), ácido esteárico "Lunac S-20" (fabricado por Kao Corporation) y flor de cinc (óxido de cinc) (fabricado por Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) a 150 °C durante 6 minutos usando un mezclador de Banbury (1ª etapa de amasado). A continuación, se extrajo la composición resultante y se enfrió, y posteriormente de acuerdo con la formulación de formación de compuestos mostrada en la Tabla 7, se añadieron un agente vulcanizante "azufre" (polvo fino de azufre, tamaño de malla 200, fabricado por Tsurumi Chemical Co., Ltd.) y un acelerador de vulcanizado (1) "Nocceler TS" (fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.) y un acelerador de vulcanizado (2) "Nocceler M-P" (fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.) y se amasó a una temperatura de 50 °C y bajo una presión de 1 MPa durante 20 minutos usando un mezclador de Banbury (2ª etapa de amasado) para proporcionar el producto amasado.

Además, usando una máquina de moldeo por compresión, se moldeó por compresión bajo la condición de vulcanizado mostrada en la Tabla 7 siguiente para proporcionar una lámina (longitud de 150 mm x anchura 150 mm x espesor 2 mm). Se tomó un blanco de una muestra ensayo que tenía una longitud de 50 mm, una anchura de 35 mm y un espesor de 2 mm a partir de la lámina, y se hizo referencia a esto como "EPDM vulcanizado" adherente.

40

25

30

Tabla 7

		EPDM vulcanizado
	Caucho copolimérico de etileno/propileno/dieno	100
	Negro de carbono	35
1ª etapa de amasado	Agente anti-envejecimiento	1
	Ácido esteárico	1
	Óxido de cinc	5
	Agente de vulcanizado	1,5
2ª etapa de amasado	Acelerador de vulcanizado (1).	1,5
	Acelerador de vulcanizado (2)	0,5
	Temperatura de vulcanizado (°C)	150
Condición de vulcanizado	Presión de vulcanizado (MPa)	1
	Tiempo de vulcanizado (min)	20
Jnidad: parte en masa		1

Método de medición de la fuerza de adhesión

- El adherente preparado como se ha comentado anteriormente (longitud 50 mm x anchura 35 mm x espesor 2 mm) se ajustó en una cavidad que tenía una longitud de 100 mm, una anchura de 35 mm y un espesor de 2 mm, y usando una máquina de moldeo por inyección "EC75SX" (fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd.), se moldeó por inyección una composición de resina a 230 °C para producir una lámina moldeada de composite. Se fundió por completo la lámina moldeada de composite para dar lugar a una lámina que tenía un espesor de 2 mm, es decir, el adherente (EPDM vulcanizado) y la composición de resina adherida en sus lados (área de adhesión: 35 mm x 2 mm).
- Se cortó la lámina moldeada de composite resultante (longitud 100 mm x anchura 35 mm x espesor 2 mm) para dar lugar a una muestra de ensayo que tenía una longitud de 100 mm, una anchura de 10 mm y un espesor de 2 mm, y usando un dispositivo de ensayo universal Instron "Instron 5566" (fabricado por Instron Japan Limited) a una temperatura de 23 °C y una tasa de extracción de 200 mm/min, se sometió la muestra a ensayo en cuanto a fuerza de adhesión entre la composición de resina y el adherente.
- 15 (17) Resistencia a la intemperie

De acuerdo con la misma operación que en (15) Aptitud de moldeo por inyección anterior, se preparó una lámina (longitud de 100 mm x anchura 35 mm x espesor 2 mm). Usando "Suntest CPS+" (fuente de luz: xenón, intensidad de irradiación: 550 W/m², fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.), se sometió a ensayo esta lámina en cuanto a exposición de luz durante 24 horas. Se investigó el cambio de sensación al tacto antes y después del ensayo, y se evaluó la resistencia a la intemperie de acuerdo con los siguientes criterios.

A: Sin cambio

- B: Bastante pegajoso tras el ensayo.
- C: Pegajoso tras el ensayo.

Tabla 8

	Mw total del copolímero de	Contenido del bloque	Mw total del bloque			Ejemplo			nplo arativo
	bloques hidrogenado (a)	polimérico (A) (% en masa)	polimérico (A)		32	33	34	21	22
Caucho olefínico*4				(parte en masa)	37,9	37,9	37,9	37,9	37,9
Copolímero de bloques hidrogenado (a-1)	(parte en masa)	4,0	10000	(parte en masa)	15		12		
Copolímero de bloques hidrogenado (a-8)	(parte en masa)	4,0	4600	(parte en masa)		15			
Copolímero de bloques hidrogenado (a'-6)	(parte en masa)	12,0	16000	(parte en masa)				15	
Copolímero hidrogenado (x-1)	(parte en masa)	0,0	0	(parte en masa)					15
Poli(resina olefínica)) *5			(parte en masa)	28,9	28,9	31,9	28,9	28,9
Agente suavizante*	3			(parte en masa)	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4
Agente de reticulaci	ón* ⁷			(parte en masa)	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Coadyuvante de reti	culación*8			(parte en masa)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Lubricante*9				(parte en masa)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Dureza			Tipo A	71	72	75	75	-
Apti	itud de moldeo por	inyección			Α	Α	Α	Α	1
Fuerza	de adhesión (EPDM	1 vulcanizado)		(N/cm)	280	283	330	285	-
F	Resistencia a la inte	mperie			Α	А	А	Α	-

Descripción de las Notas de la Tabla 8

- *4: Caucho olefínico: caucho copolimérico de etileno/propileno/5-etiliden-2-norborneno "JSR EP37F" (fabricado por JSR Corporation, valor de yodo = 8, viscosidad de Mooney (ML 1+4, 100 °C) = 100, contenido de etileno de un 54 % en moles)
 - *5: Polipropileno aleatorio "J226T" (MFR [230 °C, carga de 21,2 N] = 20 g/10 min, fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.)
 - *6: Aceite de proceso parafínico "Diana Process PW-90" (viscosidad cinemática = 95,54 mm2/s (40 ºC) fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.)
 - *7: 2,5-dimetil-2,54-di(t-butilperoxi)hexano/sílice (relación en masa: 40/60) "Perhexa (marca registrada) 25B-40" (fabricado por NOF Corporation)
 - *8: Isocianurato de trialilo/sílice (relación en masa: 40/60) "Taic (marca registrad) WH-60" (fabricado por Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.)
- *9: Monoamida de ácido graso insaturado "Diamide (marca registrada) L-200" (fabricado por Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.)

A partir de los resultados de la Tabla 8, se sabe que la composición de resina que usa el copolímero (a-1) de bloques hidrogenado o el copolímero (a-8) de bloques hidrogenado de la presente invención tiene una dureza baja y tiene buena aptitud de moldeo por inyección, y es excelente en cuanto a fuerza de adhesión a EPDM vulcanizado y resistencia a la intemperie y, por tanto, es útil como sellante de intemperie.

Por otra parte, la composición de resina que usa el copolímero (a´-6) de bloques hidrogenado tiene una dureza elevada (Ejemplo Comparativo 21) y la composición de resina que usa el copolímero hidrogenado (x-1) no se puede mezclar de manera uniforme ya que el copolímero hidrogenado (x-1) es semisólido y, por tanto, no puede ser una composición de resina que tenga una relación de mezcla predeterminada (Ejemplo Comparativo 22).

[Ejemplos 35 a 38, Ejemplos Comparativos 23 a 24: producción de laminado]

Usando los materiales mostrados en la Tabla 9 siguiente como material para la capa interna, material para la capa intermedia y la capa externa de acuerdo con la relación de mezcla mostrada en la Tabla 9 siguiente, se moldeó un laminado (película) que tenía un espesor de 200 μm usando una máquina de moldeo por inflado inferior con enfriamiento de agua, a una temperatura de resina de 200 °C, a una temperatura de agua de enfriamiento de 20 °C y a una velocidad lineal de 10 m/min. El espesor de cada capa fue de 20 μm de la capa interna, 130 μm de la capa intermedia y 50 μm de la capa externa. Las propiedades físicas del laminado resultante se midieron de acuerdo con los métodos mencionados a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Además, se observó la morfología de propagación de fisuras en el laminado el Ejemplo 35 usando un microscopio electrónico de barrido (SEM), y la fotografía del mismo se muestra en la Figura 3.

Con respecto a los métodos de evaluación y medición de la Tabla 9, el laminado que tiene un espesor de 200 µm obtenido en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se analizó de acuerdo con los métodos mencionados a continuación.

(18) Punto de fusión

Usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC) "TGA/DSC 1 Star System" (fabricado por Mettlermn Toledo Corporation), se fundieron individualmente muestras preparadas por medio de corte de las capas (capa externa, capa intermedia y capa interna) de cada laminado, por medio de calentamiento de 30 °C a 250 °C, a una tasa de calentamiento de 10 °C/min, a continuación se enfrió de 250 °C a 30 °C a una tasa de enfriamiento de 10 °C/min, y se calentó de nuevo de 30 °C a 250 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/min, y la temperatura superior pico de la lectura de pico endotérmico principal en el proceso se denominó punto de fusión de cada capa.

(19) Morfología

25

40

Usando un microscopio con sonda de barrido "Probe Station SPI4000/environment-controlled unid E-sweep" (fabricado por SII Nanotechnology Corporation), se observó la morfología del corte transversal de la capa. Se preparó la muestra de observación como se muestra a continuación. Al tiempo que se mantuvo congelada usando nitrógeno líquido, se cortó la muestra en una dirección de MD (dirección de flujo) con un ultramicrotomo usando una cuchilla de vidrio para exponer el corte transversal de la misma. Para la observación del corte transversal, se tomó una imagen de fase en la dirección MD en modo DFM en un intervalo de tamaño de barrido de 10 x 10 µm y 2 x 2 µm a temperatura ambiente y bajo presión ordinaria y se midió la fase de isla (fase de dispersión) en un tamaño de barrido usando una escala y se promediaron los datos. Se evaluaron las muestras que cumplían el siguiente criterio de evaluación A como A.

A: Una película que tiene una estructura de separación de fase para formar ambas estructuras de una fase de isla o una estructura bicontinua que tiene un eje largo de 1 µm o más y una fase de isla que tiene un eje largo de 300 nm o menos.

(20) Módulo de Young

Se preparó una muestra que tenía un tamaño de 25 mm x 75 mm, y usando un "Instron 3345" (fabricado por Instron Corporation), se midió el módulo de Young de la misma bajo la condición de 5 mm/min. Las muestras que tenían un valor menor fueron excelentes en cuanto a flexibilidad. Un valor deseado es de 300 MPa o menos.

45 (21) Turbidez

Usando un medidor de turbidez "HR-100" (fabricado por Murakami Color Research Laboratory Co., Ltd.) se midió la turbidez.

Un valor menor indica una transparencia más excelente. Un 20 % o menos es un valor deseado, y se prefiere 16 o menos

50 (22) Resistencia a la rotura (temperatura ambiente)

El laminado se cortó con un tamaño de 15 cm x 9 cm y se formaron capas de dos cortes de manera tal que las capas internas pudieran mirar una a la otra, y se termo-sellaron tres de los cuatro lados a 140 °C y 0,4 MPa durante un tiempo

de calentamiento de 1 segundo. Se vertieron 100 cc de agua en el interior de la bolsa resultante a partir de una boca abierta, y posteriormente se termo-selló el lado abierto de la misma manera que anteriormente, para constituir un recipiente de envase para líquidos que tenía una capacidad interna de 100 cc.

Se colocó el recipiente de envase para líquidos resultante sobre una placa de hierro en un entorno a 23 °C, y se dejó caer una placa de hierro de 1 kg (9,8 N) sobre la misma tres veces desde encima. Se llevó a cabo la misma medición a intervalos de 3 cm, y la altura más elevada desde la cual la bolsa no experimento rotura se denominó índice de resistencia de rotura a temperatura ambiente. Un valor más grande indica una mayor resistencia de rotura a temperatura ambiente. Se prefiere un valor de 70 cm o más, y se prefiere más un valor de 80 cm o más.

Tras el ensayo de rotura, se observó el recipiente de envase para líquidos con un microscopio electrónico de barrido (SEM) para comprobar la evolución de la propagación de fisuras desde la frontera entre la parte termo-sellada y la parte no termo-sellada de la capa interna, y se evaluó de acuerdo con los criterios de evaluación mencionados a continuación (véase Figura 4).

- A: Fisuras propagadas en la dirección paralela a la dirección del plano de laminado a lo largo de la interfaz de la capa interna y la capa intermedia (modo A de propagación de fisuras).
- B: Fisuras propagadas hacia la superficie del laminado (modo B de propagación de fisuras).
- (23) Resistencia de rotura (baja temperatura)

Se colocó el recipiente de envase para líquidos preparado en la evaluación de la (22) Resistencia de rotura sobre una placa de hierro en un entorno a 4 °C, y se dejó caer una placa de hierro de 1 kg (9,8 N) sobre el mismo tres veces desde encima. Se llevó a cabo la misma medición a intervalos de 3 cm, y la altura más elevada desde la cual la bolsa no experimentó rotura se denominó índice de resistencia de rotura a temperatura ambiente. Un valor más grande indica una mayor resistencia de rotura a temperatura ambiente. Se prefiere un valor de 17 cm o más, se prefiere más un valor de 20 cm o más y se prefiere incluso más un valor de 22 cm.

Tabla 9

10

15

				Ejem	olo		Ejem	plo Compa	rativo
			35	36	37	38	23	24	25
	PP1	(% en masa)	95	95	95	95	95	95	95
Capa externa	Copolímero de bloques hidrogenado (a-1)	(% en masa)	5	5	5	5	5	5	5
•	Punto de fusión	(°C)	164	164	164	164	164	164	164
•	Espesor	(μm)	50	50	50	50	50	50	50
	PP2	(% en masa)	70	70	70	75	70	70	70
	Copolímero de bloques hidrogenado (a-1)	(% en masa)	30	15	15	10			
	Copolímero de bloques hidrogenado (a'-6)	(% en masa)					15	15	
Capa media	Copolímero hidrogenado (x-1)	(% en masa)							15
	Copolímero de bloques hidrogenado (y-1)	(% en masa)		15		15	15		15
	Copolímero de etileno-α-olefina*10	(% en masa)			15			15	
•	Punto de fusión	(°C)	154	154	154	154	154	154	154
•	Espesor	(μm)	130	130	130	130	130	130	130

Tabla 9 (continuación)

				Ejem	olo		Ejem	plo Compa	ırativo
			35	36	37	38	23	24	25
	PP3	(% en masa)	70	70	70	75	: 70	70	70
	Copolímero de bloques hidrogenado (a-1)	(% en masa)	15	15	15	10			
	Copolímero de bloques hidrogenado (a'-6)	(% en masa)					15	15	
Capa interna	Copolímero hidrogenado (x-1)	(% en masa)							15
	Copolímero de bloques hidrogenado (y-1)	(% en masa)	15	15		15	15		15
	Copolímero de etileno-α-olefina*10	(% en masa)			15			15	
•	Punto de fusión	(°C)	130	130	130	130	130	130	130
-	Espesor	(μm)	20	20	20	20	20	20	20
'	Morfología (capa intermedia, capa inter	na)	A (capa interna)	Α	Α	А	Α	Α	-
Propied	dades físicas del laminado				•	•		•	
esterilizad	Módulo de Young (antes de la ción)	(MPa)	160	190	200	260	240	250	-
	Turbidez	(%)	9	11	13	15	13	16	-
ambiente	Resistencia de rotura (temperatura :: 23°C)	(cm)	90	>100	>100	90	>100	>100	-
baja: 4°C	Resistencia de rotura (temperatura	(cm)	25	23	23	18;	21	21	-
	Modo de propagación de fisuras		Α	Α	Α	Α	Α	Α	-

Descripción de la Nota de la Tabla 9

*10: "Tafmer P-0775" (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.), copolímero aleatorio de etileno-propileno, MFR 0,6 g/10 min (230 °C, 21,6 N), punto de fusión 43 °C, contenido de etileno de un 56 % en moles.

A partir de los resultados de la Tabla 9, se sabe que el laminado que usa el copolímero (a-1) de bloques hidrogenado tiene un módulo de Young bajo y baja turbidez, y tiene elevada resistencia de rotura, y es excelente en cuanto a resistencia de rotura a baja temperatura, y además, su morfología de propagación de fisuras resulta deseable y la aptitud de moldeo es buena.

Por otra parte, el laminado que usa el copolímero (a´-6) de bloques hidrogenado y el copolímero (y-1) de bloques hidrogenado o el copolímero de etileno-α-olefina tiene un módulo de Young elevado y una turbidez elevada, y es pobre en cuanto a resistencia de rotura a baja temperatura (Ejemplos Comparativos 23 y 24). En caso de usar el copolímero hidrogenado (x-1) y el copolímero (y-1) de bloques hidrogenado sin usar el copolímero (a-1) de bloques hidrogenado, los componentes no se podrían premezclar ya que el copolímero hidrogenado (x-1) es semisólido, y no sería posible obtener la película que tiene una relación de formulación predeterminada (Ejemplo Comparativo 25).

REIVINDICACIONES

1.- Un copolímero de bloques hidrogenado preparado por medio de hidrogenación de un copolímero de bloques que comprende al menos un bloque polimérico (A) que consiste principalmente en una unidad estructural procedente de un compuesto vinílico aromático, y un bloque polimérico (B) que consiste principalmente en una unidad estructural procedente de isopreno, una unidad estructural procedente de butadieno o una unidad estructural procedente de una mezcla de isopreno y butadieno, en el que:

el contenido de bloque polimérico (A) es de un 1 % en masa o más y menos de un 5 % en masa, con respecto a la cantidad total de copolímero de bloques hidrogenado, el contenido total del enlace-1,2 y enlace-3,4 en el bloque polimérico (B) es de un 30 a un 85 % en moles, la tasa de hidrogenación del bloque polimérico (B) es de un 80 % en moles o más, y el peso molecular promedio expresado en peso del copolímero de bloques hidrogenado es de 150.000 a 800.000.

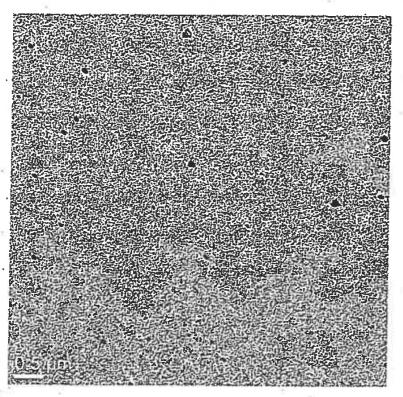
- 2.- El copolímero de bloques hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el peso molecular promedio expresado en peso de al menos un bloque polimérico (A) del bloque polimérico (A) es de 300 a 2.500 o de 3.000 a 15.000.
- 3.- El copolímero de bloques hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el peso molecular total promedio expresado en peso del bloque polimérico (A) es de 3.500 a 15.000.
 - 4.- El copolímero de bloques hidrogenado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que es un copolímero de tribloque lineal o copolímero de dibloque.
- 5.- El copolímero de bloques hidrogenado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el bloque polimérico (B) es un bloque polimérico que consiste principalmente en una unidad estructural procedente de una mezcla de isopreno y butadieno, y la relación de mezcla de isopreno y butadieno es, en relación molar, isopreno/butadieno = 10/90 a 90/10.
 - 6.- Una composición de resina que comprende (a) el copolímero de bloques hidrogenado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y (b) una poli(resina olefínica), en la que la relación de contenido del componente (a) con respecto al componente (b) [(a)/(b)] es, en relación en masa, de 1/99 a 99/1.
 - 7.- La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el componente (a) comprende un polímero de bloques hidrogenado en el que el peso molecular total promedio expresado en peso del bloque polimérico (A) es de 3.500 a 7.000, y un copolímero de bloques hidrogenado en el que el peso molecular total promedio expresado en peso del bloque polimérico (A) es de más de 7.000 y 15.000 o menos.
- 8.- La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en la que la olefina que constituye el componente (b) es una olefina que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.
 - 9.- La composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en la que el componente (b) es una poli(resina olefínica) que contiene un grupo polar.
- 10.- Un adhesivo sensible a la presión que comprende el copolímero de bloques hidrogenado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
 - 11.- Un adhesivo que comprende la composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9.
 - 12.- Un artículo moldeado que comprende al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un material cerámico, un metal, una resina polar y una poli(resina olefínica) y el adhesivo de la reivindicación 11.
 - 13.- Un recipiente de envase para líquidos que comprende una capa formada por la composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9.
 - 14.- Un instrumento médico, que está formado por la composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9.
 - 15.- Un sellante de intemperie, que tiene un miembro que tiene una parte formada por una composición de resina que contiene (I) un caucho olefínico, (II) un copolímero de bloques hidrogenado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, (III) una poli(resina olefínica) y (IV) un agente suavizante.

45

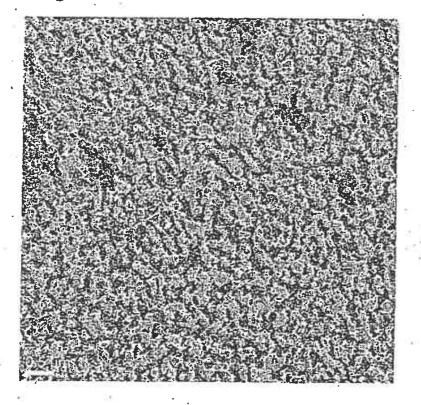
40

10

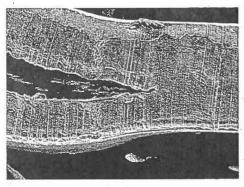
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



Modo A de propagación de fisuras

[Fig. 4]

