



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 577**

51 Int. Cl.:
C08F 8/00 (2006.01)
C08L 95/00 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02753193 .8**
96 Fecha de presentación : **18.07.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1411066**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2004**

54 Título: **Copolímero de bloques modificado.**

30 Prioridad: **18.07.2001 JP 2001-218658**
10.08.2001 JP 2001-243776
30.10.2001 JP 2001-331967
07.01.2002 JP 2002-827
18.01.2002 JP 2002-10384
22.04.2002 JP 2002-118700

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.10.2011

73 Titular/es:
ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
1-2, Yuraku-cho 1-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8440, JP

72 Inventor/es: **Kubo, Nobuaki;**
Kusanose, Yasuhiro;
Nakajima, Shigeo;
Matsuda, Takaaki;
Takayama, Shigeki y
Shiraki, Toshinori

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 366 577 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímero de bloques modificado

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un copolímero de bloques modificado que puede utilizarse ventajosamente para producir una composición de polímeros que muestra un excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto. Más en concreto, la presente invención trata de un copolímero de bloques modificado (que en lo sucesivo se denomina con frecuencia "copolímero de bloques modificado de segundo orden") que puede obtenerse haciendo reaccionar un copolímero de bloques semimodificado (es decir, modificado de primer orden) con un modificador de
 10 segundo orden que tiene un grupo funcional específico, en el que el copolímero de bloques semimodificado comprende un copolímero de bloques de base y un grupo modificador de primer orden que contiene un grupo funcional, unido al copolímero de bloques de base, en el que el copolímero de bloques de base comprende al menos un bloque de polímero formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo, y al menos un bloque de polímero formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado. Además, la
 15 presente invención también se refiere a una composición de polímeros que contiene copolímeros de bloques modificados de segundo orden, que se obtiene añadiendo el copolímero de bloques modificado de segundo orden mencionado anteriormente (es decir, el copolímero de bloques modificado) a una resina termoplástica y/o un polímero gomoso. La composición de polímeros que contiene copolímeros de bloques modificados de segundo orden muestra un excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto. Mediante moldeado por inyección,
 20 moldeado por extrusión o similares, esta composición de polímeros que contiene copolímeros de bloques modificados de segundo orden de la presente invención puede tomar la forma de diversos artículos conformados. Los artículos conformados pueden utilizarse ventajosamente en diversos campos, tales como el campo de las partes para automóviles (partes del interior y del exterior de automóviles), diversos recipientes (tales como envases para alimentos), partes para aparatos eléctricos domésticos, partes para equipos médicos, partes industriales, juguetes y
 25 similares.

Además, la presente invención también se refiere a una composición de polímeros que comprende el copolímero de bloques modificado de primer orden mencionado anteriormente (es decir, el copolímero de bloques semimodificado), una resina termoplástica y/o un polímero gomoso, y el modificador de segundo orden mencionado anteriormente. Además, mediante amasado en estado fundido de esta composición de polímeros, puede obtenerse la composición
 30 de polímeros que contiene copolímeros de bloques modificados de segundo orden mencionada anteriormente.

Técnica anterior

En el campo de las láminas, las películas y otros artículos conformados que se producen a partir de materiales poliméricos, ha habido una serie de propuestas en las que se emplea una composición de polímeros o un laminado que comprende una pluralidad de tipos de materiales poliméricos para obtener ventajas, como impartir una
 35 resistencia satisfactoria a láminas, películas o similares, o mejorar la procesabilidad de las láminas, películas o similares, o reducir el coste de producción de las láminas, películas o similares. Sin embargo, cuando se produce una composición de polímeros mezclando diferentes materiales poliméricos, el número de combinaciones de diferentes materiales poliméricos que muestren una buena compatibilidad entre sí es limitado. En el caso de una
 40 composición de polímeros que comprende diferentes materiales poliméricos que muestren baja compatibilidad entre sí es probable que surja el problema de que, debido a la baja compatibilidad, la composición no sea homogénea y se produzca una deslaminación entre las capas de los diferentes materiales poliméricos, haciendo que sea imposible obtener el efecto de mejora satisfactorio que se quería lograr utilizando una combinación de diferentes materiales poliméricos.

Se sabe que, como material polimérico para obtener una composición que tenga propiedades excelentes, se emplea un copolímero de bloques de estireno-butadieno o un producto de su hidrogenación, y un copolímero de bloques de estireno-isopreno o un producto de su hidrogenación. Sin embargo, puesto que estos copolímeros de bloques tienen
 45 baja compatibilidad con polímeros que tienen un grupo funcional polar, tales como poliamida, poliéster y poliuretano, no puede obtenerse el efecto de mejora satisfactorio que se quería lograr utilizando estos copolímeros de bloques y, por tanto, no puede obtenerse una composición útil.

Se han realizado diversas propuestas para mejorar la compatibilidad entre un polímero que tenga un grupo funcional polar y un copolímero de bloques seleccionado del grupo que consiste en un copolímero de bloques de estireno-butadieno, un producto de su hidrogenación, un copolímero de bloques de estireno-isopreno, y un producto de su hidrogenación. Por ejemplo, la publicación de solicitud de patente japonesa examinada nº Hei 4-39495 (que se
 50 corresponde con la patente de EEUU nº 5.332.784) describe una composición que comprende un copolímero de bloques que tiene un grupo terminal modificado y una resina termoplástica. La descripción abierta a consulta por el público de la solicitud de patente japonesa no examinada nº Hei 7-173390 describe una composición que comprende una resina de poliamida, un copolímero injertado que comprende un copolímero de bloques hidrogenado que tiene
 55 una poliamida injertada sobre él, y un copolímero de bloques hidrogenado que tiene unido a él una cantidad

5 específica de un ácido carboxílico insaturado o su derivado. La descripción abierta a consulta por el público de la solicitud de patente japonesa no examinada nº 2000-219800 describe una composición que comprende una resina de poliéster, una resina de poliamida, y un copolímero de bloques epoxidizado. La descripción abierta a consulta por el público de la solicitud de patente japonesa no examinada nº 2001-55492 describe una composición que comprende una resina de poliéster, un copolímero de bloques epoxidizado, un compuesto multifuncional, y un elastómero de poliéter-éster.

10 Por otra parte, como método para producir un copolímero de bloques que tenga un grupo funcional, la descripción abierta a consulta por el público de la solicitud de patente japonesa no examinada nº Sho 59-98106 (que se corresponde con la patente de EEUU nº 4.465.809) describe un método para producir un polímero que contiene un grupo carboxilo, en el que una composición de metal alcalino-polímero se pone en contacto con un compuesto epoxídico, y el producto resultante se pone directamente en contacto con un anhídrido de ácido cíclico, obteniendo con ello un polímero que contiene un grupo carboxilo. Sin embargo, este polímero que contiene un grupo carboxilo (que tiene un resto del compuesto epoxídico terminal que tiene unido a él un resto anhídrido de ácido cíclico) tiene poca afinidad por resinas termoplásticas y/o polímeros gomosos, cargas inorgánicas, y similares.

15 La descripción abierta a consulta por el público de la solicitud de patente japonesa no examinada nº Sho 63-238107 (que se corresponde con la patente de EEUU nº 4.972.023) describe un polímero que está modificado con un grupo ácido terminal (o su sal) que está unido al polímero a través de un grupo amido ácido, y describe un método para producir el polímero modificado, así como aplicaciones para el polímero modificado. Este polímero modificado se obtiene mediante un método en el que la modificación se realiza utilizando 1,5-diaza-biciclo[3.1.0]hexano y un derivado de éste, y una base de Schiff derivada de una amina alifática o aromática y un aldehído. El polímero modificado (que está modificado con un grupo ácido terminal (o su sal) que está unido al polímero a través de un grupo amido ácido) tiene poca afinidad por resinas termoplásticas y/o polímeros gomosos, cargas inorgánicas, y similares.

25 Por tanto, en la técnica anterior, no se ha obtenido una composición que comprenda un polímero en bloque formado por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y unidades monoméricas de dieno conjugado, y una resina termoplástica y/o un polímero gomoso, y que muestre un excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto.

Sumario de la invención

30 En esta situación, los presentes inventores han realizado estudios exhaustivos y profundos con el objetivo de resolver los problemas mencionados anteriormente que acompañan a la técnica anterior. Dicho de modo más específico, se han realizado estudios para mejorar las propiedades de una composición que comprende un copolímero de bloques formado por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y unidades monoméricas de dieno conjugado, y una resina termoplástica y/o un polímero gomoso. Como resultado, se ha descubierto de forma inesperada que puede obtenerse un copolímero de bloques modificado de segundo orden haciendo reaccionar un copolímero de bloques modificado de primer orden con un modificador de segundo orden, en el que el copolímero de bloques modificado de primer orden comprende un copolímero de bloques de base y un grupo modificador de primer orden que contiene un grupo funcional, unido al copolímero de bloques de base, en el que el copolímero de bloques de base comprende al menos un bloque de polímero formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y al menos un bloque de polímero formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, y en el que el modificador de segundo orden tiene un grupo funcional específico que es reactivo con el grupo funcional del grupo modificador de primer orden del copolímero de bloques modificado de primer orden. Mezclando el copolímero de bloques modificado de segundo orden obtenido con una resina termoplástica y/o un polímero gomoso, puede obtenerse una composición de polímeros que contiene copolímeros de bloques modificados de segundo orden que muestra un excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto. También se ha descubierto que una composición de polímeros que contiene copolímeros de bloques modificados de segundo orden que muestra un excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto puede obtenerse de modo alternativo mediante amasado en estado fundido de una composición de polímeros que comprende el copolímero de bloques modificado de primer orden mencionado anteriormente, una resina termoplástica y/o un polímero gomoso, y el modificador de segundo orden mencionado anteriormente. También se ha descubierto que, mezclando el copolímero de bloques modificado de segundo orden con un componente apropiado seleccionado de diversos componentes, tales como una carga inorgánica, un agente que imparte pegajosidad, y un asfalto, puede obtenerse una composición de polímeros que tenga excelentes propiedades adecuadas para diversos campos de aplicación, dependiendo del compuesto seleccionado. Basándose en estos descubrimientos, la presente invención se ha llevado a cabo.

55 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar el copolímero de bloques modificado de segundo orden mencionado anteriormente que es ventajoso porque, mediante su mezclado con una resina termoplástica y/o un polímero gomoso, puede obtenerse una composición de polímeros que contiene copolímeros de bloques modificados de segundo orden que muestra un excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto.

60 Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de polímeros que tenga excelentes propiedades, que puede obtenerse mezclando el copolímero de bloques modificado de segundo orden mencionado

anteriormente con un componente apropiado seleccionado de diversos componentes, tales como una carga inorgánica, un agente que imparte pegajosidad, y un asfalto.

Los anteriores y otros objetos, características y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones adjuntas.

5 **Descripción detallada de la invención**

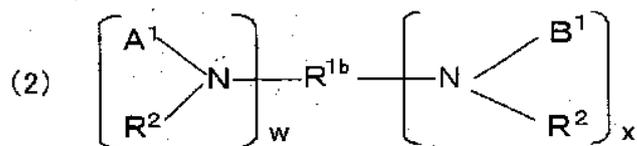
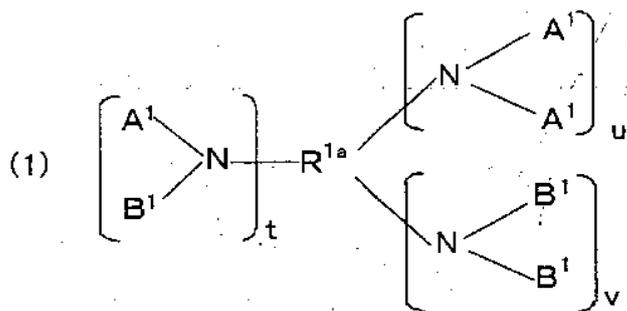
En un aspecto de la presente invención, se proporciona un copolímero de bloques modificado que comprende:

10 un copolímero de bloques de base que comprende al menos un bloque de polímero (A) formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y al menos un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, siendo las cantidades de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de unidades monoméricas de dieno conjugado en el copolímero de bloques de base, respectivamente, del 5% al 95% en peso y del 95% al 5% en peso, basado en el peso total de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de unidades monoméricas de dieno conjugado, y

un grupo modificador que contiene un grupo funcional, unido al copolímero de bloques de base,

15 estando el copolímero de bloques de base no hidrogenado o al menos parcialmente hidrogenado,

en el que el copolímero de bloques modificado se representa mediante una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las siguientes fórmulas (1) a (5):



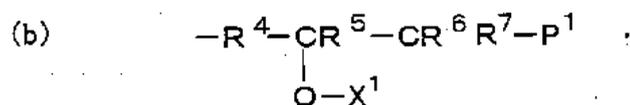
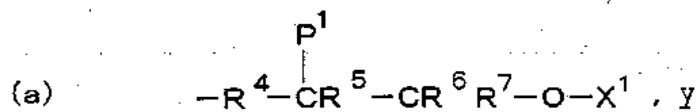
(3) C¹-NR³-D¹,

20 (4) C¹-D¹, y

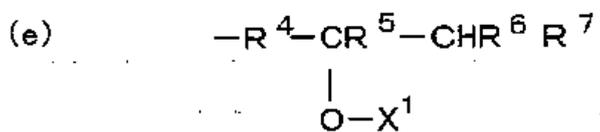
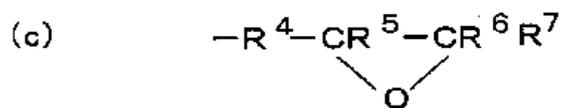
(5) E¹-F¹

en las que:

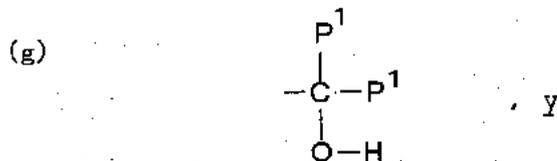
A¹ representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (a) y (b):



B¹ representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (c) a (e):



5 C¹ representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (f) a (h):



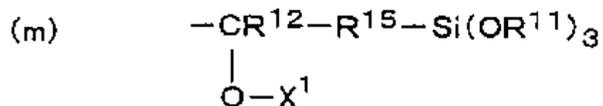
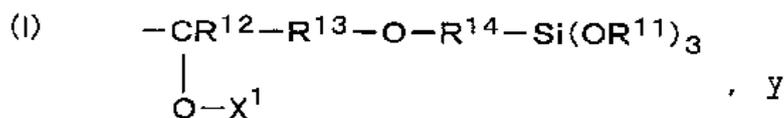
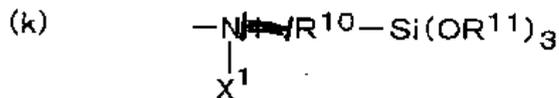
D¹ representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (i):



E¹ representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (j):

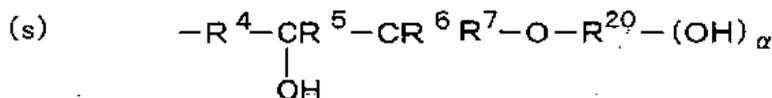
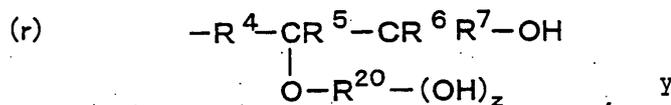
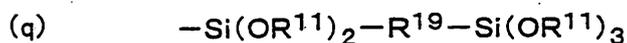
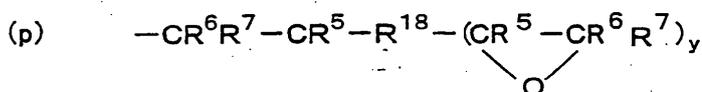
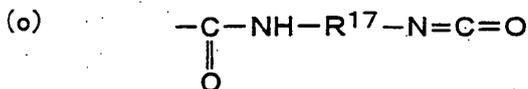
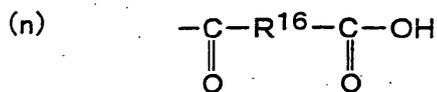


F¹ representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (k) a (m):



en las que:

X¹ representa una unidad que se selecciona del grupo que consiste en una unidad representada por una cualquiera de las fórmulas (n) a (s) mencionadas a continuación, y una unidad que tiene un grupo anhídrido de ácido,



en las que, en las fórmulas (1) a (3), y (a) a (s):

5 N representa un átomo de nitrógeno, Si representa un átomo de silicio, O representa un átomo de oxígeno, C representa un átomo de carbono, y H representa un átomo de hidrógeno,

P¹ representa el copolímero de bloques de base,

R^{1a} representa un grupo hidrocarbonado C₁-C₄₈ alifático trivalente,

cada uno de R^{1b}, R⁴, R⁸ a R¹⁰ y R¹³ a R²⁰ representa independientemente un grupo alquileo C₁-C₄₈,

10 cada uno de R², R³ y R¹¹ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₄₈, un grupo arilo C₆-C₄₈, un grupo alquilarilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, un grupo aralquilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, o un grupo cicloalquilo C₃-C₄₈,

en las que cada uno de R^{1a}, R^{1b}, R³, R⁴, R⁸ a R¹⁰, R¹³ a R¹⁵ y R¹⁷ a R²⁰ opcional e independientemente tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano C₁-C₂₄,

15 cada uno de R⁵ a R⁷ y R¹² representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄₈, un grupo arilo C₆-C₄₈, un grupo alquilarilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, un grupo aralquilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, o un grupo cicloalquilo C₃-C₄₈,

20 en las que cada uno de R^{1a}, R^{1b}, R² a R⁴ y R⁸ a R²⁰ opcional e independientemente tiene unido al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, y un átomo de silicio, estando dicho al menos un átomo unido en una forma

distinta de un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano, y

cada uno de t, u, v y x es independientemente un número entero de 0 o mayor, con la condición de que ambos t y u no son simultáneamente 0, y que cada uno de w, y, z y α es independientemente un número entero de 1 o mayor.

5

Para facilitar la comprensión de la presente invención, a continuación se enumeran las características esenciales y diversas realizaciones preferidas de la presente invención.

1. Un copolímero de bloques modificado que comprende:

10

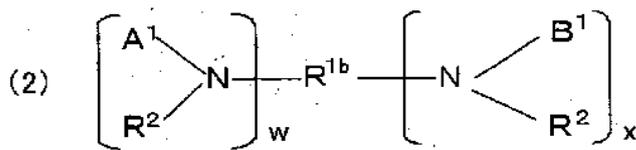
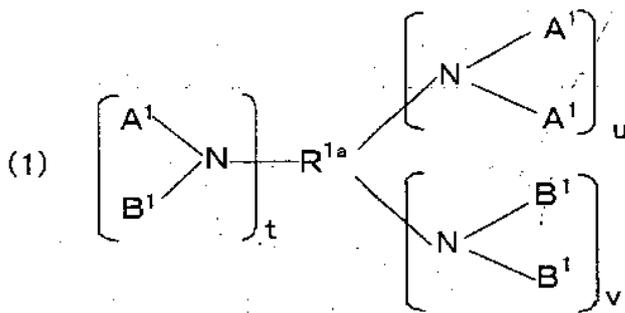
un copolímero de bloques de base que comprende al menos un bloque de polímero (A) formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y al menos un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, siendo las cantidades de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de unidades monoméricas de dieno conjugado en el copolímero de bloques de base, respectivamente, del 5% al 95% en peso y del 95% al 5% en peso, basado en el peso total de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de unidades monoméricas de dieno conjugado, y

15

un grupo modificador que contiene un grupo funcional, unido al copolímero de bloques de base,

estando el copolímero de bloques de base no hidrogenado o al menos parcialmente hidrogenado,

en el que el copolímero de bloques modificado se representa mediante una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las siguientes fórmulas (1) a (5):



20

(3) $C^1-NR^3-D^1$,

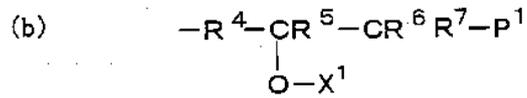
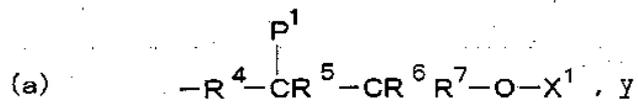
(4) C^1-D^1 , y

(5) E^1-F^1

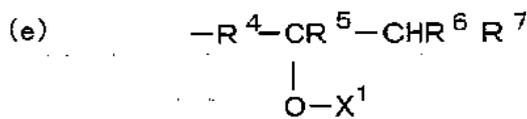
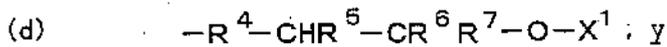
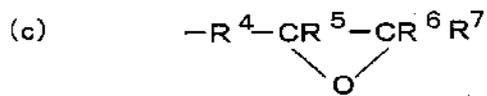
en las que:

25

A^1 representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (a) y (b):

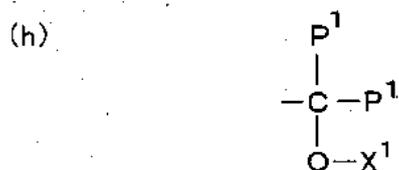
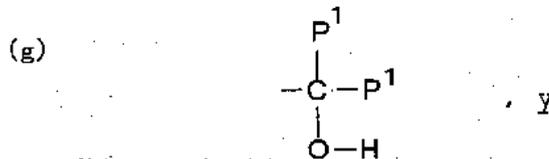


B¹ representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (c) a (e):



5

C¹ representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (f) a (h):



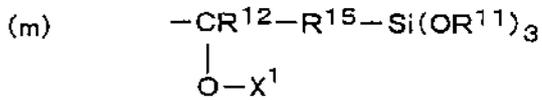
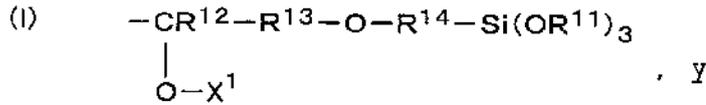
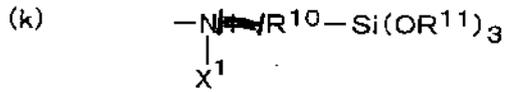
D¹ representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (i):



E¹ representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (j):



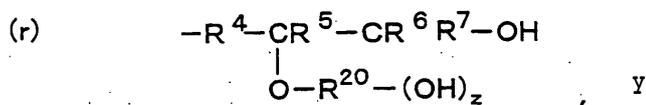
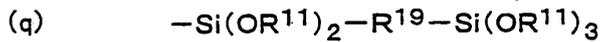
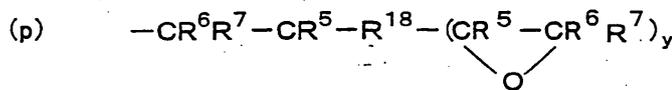
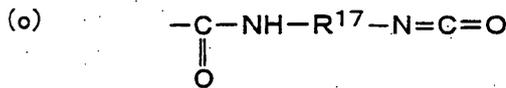
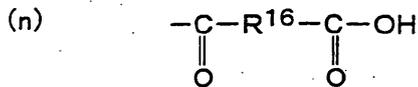
F¹ representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (k) a (m):

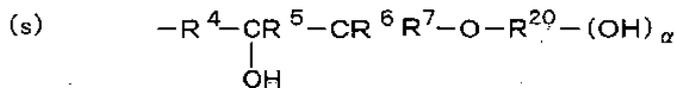


5

en las que:

X¹ representa una unidad que se selecciona del grupo que consiste en una unidad representada por una cualquiera de las fórmulas (n) a (s) mencionadas a continuación, y una unidad que tiene un grupo anhídrido de ácido,





en las que, en las fórmulas (1) a (3), y (a) a (s):

N representa un átomo de nitrógeno, Si representa un átomo de silicio, O representa un átomo de oxígeno, C representa un átomo de carbono, y H representa un átomo de hidrógeno,

- 5 P¹ representa el copolímero de bloques de base,
R^{1a} representa un grupo hidrocarbonado C₁-C₄₈ alifático trivalente,
cada uno de R^{1b}, R⁴, R⁸ a R¹⁰ y R¹³ a R²⁰ representa independientemente un grupo alqueno C₁-C₄₈,
cada uno de R², R³ y R¹¹ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₄₈, un grupo arilo C₆-C₄₈, un grupo alquilarilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, un grupo aralquilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, o un grupo cicloalquilo C₃-C₄₈,
- 10 en las que cada uno de R^{1a}, R^{1b}, R³, R⁴, R⁸ a R¹⁰, R¹³ a R¹⁵ y R¹⁷ a R²⁰ opcional e independientemente tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano C₁-C₂₄,
cada uno de R⁵ a R⁷ y R¹² representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄₈, un grupo arilo C₆-C₄₈, un grupo alquilarilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, un grupo aralquilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, o un grupo cicloalquilo C₃-C₄₈,
- 15 en las que cada uno de R^{1a}, R^{1b}, R² a R⁴ y R⁸ a R²⁰ opcional e independientemente tiene unido al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, y un átomo de silicio, estando dicho al menos un átomo unido en una forma distinta de un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano,
y
- 20 cada uno de t, u, v y x es independientemente un número entero de 0 o mayor, con la condición de que ambos t y u no son simultáneamente 0, y que cada uno de w, y, z y α es independientemente un número entero de 1 o mayor.
- 25 2. El copolímero de bloques modificado según el punto 1 anterior, que se representa mediante la fórmula (1).
3. El copolímero de bloques modificado según el punto 1 anterior, que se representa mediante la fórmula (2).
4. El copolímero de bloques modificado según el punto 1 anterior, que se representa mediante la fórmula (3).
5. El copolímero de bloques modificado según el punto 1 anterior, que se representa mediante la fórmula (4).
6. El copolímero de bloques modificado según el punto 1 anterior, que se representa mediante la fórmula (5).
- 30 7. Una composición de polímeros que comprende:
del 1% al 99% en peso, basado en el peso total de los componentes (I) y (II), de (I) el copolímero de bloques modificado de uno cualquiera de los puntos 1 a 6 anteriores, y
del 99% al 1% en peso, basado en el peso total de los componentes (I) y (II), de (II) al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en una resina termoplástica y un polímero gomoso.
- 35 8. La composición de polímeros según el punto 7 anterior, en la que la resina termoplástica en el componente (II) es una resina termoplástica que contiene un grupo funcional, y el polímero gomoso en el componente (II) es un polímero gomoso que contiene un grupo funcional.
9. La composición de polímeros según el punto 8 anterior, en la que:
- 40 la resina termoplástica que contiene un grupo funcional comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en una resina de poliéster, una resina de poliamida, una resina de policarbonato, una resina de poliuretano, una resina de poli(fenilén éter) y una resina de poli(oximetilén éster), y
el polímero gomoso que contiene un grupo funcional comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un elastómero de olefina y un elastómero de estireno, cada uno de los cuales contiene al

menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo anhídrido de ácido, un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo epoxi y un grupo amino.

10. Una composición de polímeros que comprende:

5 del 1% al 99% en peso, basado en el peso total de los componentes (I-1) y (II), de (I-1) un copolímero de bloques semimodificado que comprende:

10 un copolímero de bloques de base que comprende al menos un bloque de polímero (A) formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y al menos un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, siendo las cantidades de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de unidades monoméricas de dieno conjugado en el copolímero de bloques de base, respectivamente, del 5% al 95% en peso y del 95% al 5% en peso, basado en el peso total de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de unidades monoméricas de dieno conjugado, y

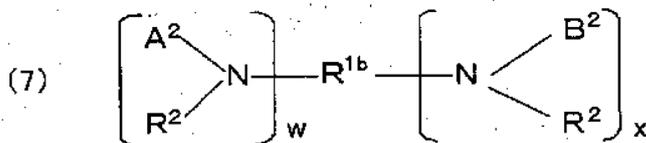
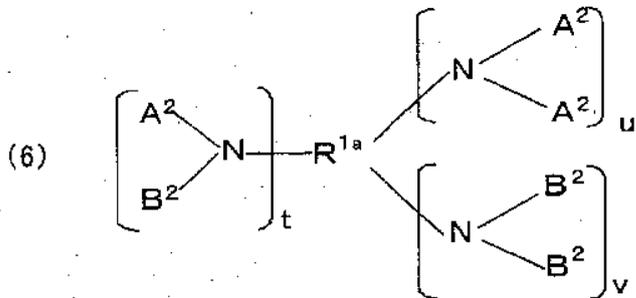
15 un grupo modificador de primer orden que contiene un grupo funcional, unido al copolímero de bloques de base,

estando el copolímero de bloques de base no hidrogenado o al menos parcialmente hidrogenado,

en el que el copolímero de bloques semimodificado (I-1) se representa mediante una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las fórmulas (6) a (10) mencionadas a continuación,

del 99% al 1% en peso, basado en el peso total de los componentes (I-1) y (II), de (II) al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en una resina termoplástica y un polímero gomoso, y

20 de 0,01 a 20 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del total de los componentes (I-1) y (II), de (III) un modificador de segundo orden que tiene un grupo funcional que es reactivo con el grupo funcional del grupo modificador de primer orden del copolímero de bloques semimodificado (I-1),



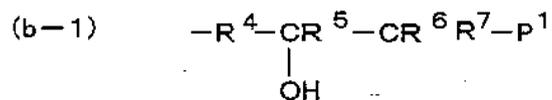
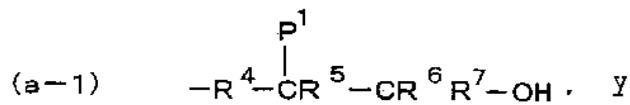
(8) C²-NR³-D²,

25 (9) C²-D², y

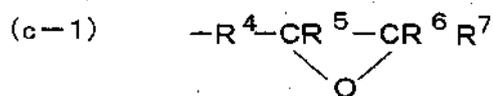
(10) E²-F²

en las que:

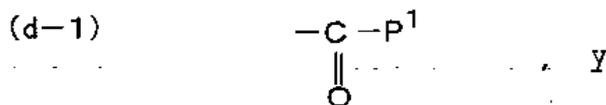
A² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (a-1) y (b-1):



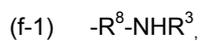
B² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (c-1):



5 C² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (d-1) y (e-1):



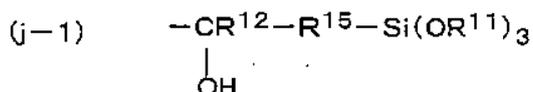
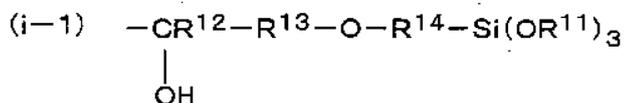
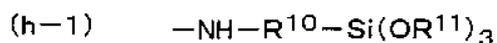
D² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (f-1):



E² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (g-1):



F² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (h-1) a (j-1):



en las que, en las fórmulas (6) a (8), y (a-1) a (j-1):

N representa un átomo de nitrógeno, Si representa un átomo de silicio, O representa un átomo de oxígeno, C representa un átomo de carbono, y H representa un átomo de hidrógeno,

5 P¹ representa el copolímero de bloques de base,

R^{1a} representa un grupo hidrocarbonado C₁-C₄₈ alifático trivalente,

cada uno de R^{1b}, R⁴, R⁸ a R¹⁰ y R¹³ a R²⁰ representa independientemente un grupo alqueno C₁-C₄₈,

10 cada uno de R², R³ y R¹¹ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₄₈, un grupo arilo C₆-C₄₈, un grupo alquilarilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, un grupo aralquilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, o un grupo cicloalquilo C₃-C₄₈,

en las que cada uno de R^{1a}, R^{1b}, R³, R⁴, R⁸ a R¹⁰ y R¹³ a R¹⁵ opcional e independientemente tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano C₁-C₂₄,

15 cada uno de R⁵ a R⁷ y R¹² representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄₈, un grupo arilo C₆-C₄₈, un grupo alquilarilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, un grupo aralquilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, o un grupo cicloalquilo C₃-C₄₈,

20 en las que cada uno de R^{1a}, R^{1b}, R² a R⁴ y R⁸ a R¹⁵ opcional e independientemente tiene unido al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, y un átomo de silicio, estando dicho al menos un átomo unido en una forma distinta de un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano, y

cada uno de t, u, v y x es independientemente un número entero de 0 o mayor, con la condición de que ambos t y u no son simultáneamente 0, y w es un número entero de 1 o mayor.

25 11. La composición de polímeros según el punto 10 anterior, en la que la resina termoplástica en el componente (II) es una resina termoplástica que contiene un grupo funcional, y el polímero gomoso en el componente (II) es un polímero gomoso que contiene un grupo funcional.

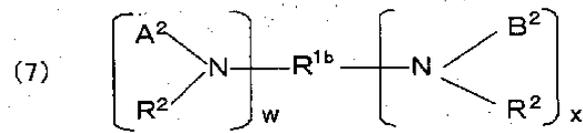
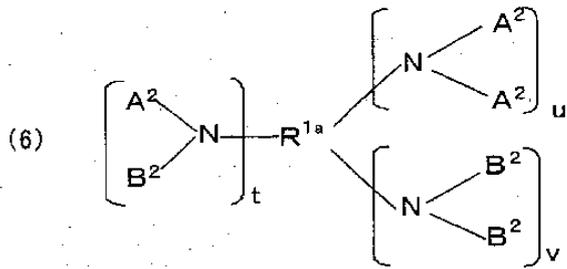
12. La composición de polímeros según el punto 11 anterior, en la que:

30 la resina termoplástica que contiene un grupo funcional comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en una resina de poliéster, una resina de poliamida, una resina de policarbonato, una resina de poliuretano, una resina de poli(fenilén éter) y una resina de poli(oximetilén éster), y

el polímero gomoso que contiene un grupo funcional comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un elastómero de olefina y un elastómero de estireno, cada uno de los cuales contiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo anhídrido de ácido, un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo epoxi y un grupo amino.

35 13. La composición de polímeros según el punto 11 ó 12 anterior, en la que la grupo funcional del modificador de segundo orden (III) es reactivo con el grupo funcional de grupo modificador de primer orden del copolímero de bloques semimodificado (I-1) y el grupo funcional del componente (II).

14. La composición de polímeros según uno cualquiera de los puntos 10 a 13 anteriores, en la que el grupo funcional del modificador de segundo orden (III) comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un grupo carboxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo isocianato, un grupo epoxi y un grupo alcoxisilano.
15. Una composición de polímeros piroretardante, que comprende:
- 5 100 partes en peso de (I) el copolímero de bloques modificado de uno cualquiera de los puntos 1 a 6 anteriores, de 10 a 2000 partes en peso de (VI) una carga inorgánica, y de 0 a 1000 partes en peso de un polímero olefínico.
16. Una composición de polímeros piroretardante, que comprende:
- 10 100 partes en peso de la composición de polímeros del punto 7 anterior, de 10 a 2000 partes en peso de (VI) una carga inorgánica.
17. Una composición de polímeros piroretardante, que comprende:
- 100 partes en peso de la composición de polímeros del punto 10 anterior, de 10 a 2000 partes en peso de (VI) una carga inorgánica.
18. Un producto reticulado obtenido sometiendo un material reticulable a un amasado en estado fundido en presencia de un agente vulcanizante, comprendiendo el material reticulable:
- 15 del 10% al 100% en peso, basado en el peso total de los componentes (I) y (II), de (I) el copolímero de bloques modificado de uno cualquiera de los puntos 1 a 6 anteriores, y del 90% al 0% en peso, basado en el peso total de los componentes (I) y (II), de (II) al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en una resina termoplástica y un polímero gomoso.
- 20 19. Un producto reticulado obtenido sometiendo la composición de polímeros del punto 10 anterior a un amasado en estado fundido en presencia de un agente vulcanizante.
20. Una composición adhesiva que comprende:
- 100 partes en peso de (I) el copolímero de bloques modificado de uno cualquiera de los puntos 1 a 6 anteriores, y
- 25 de 20 a 400 partes en peso de (VIII) un agente que imparte pegajosidad.
21. Una composición adhesiva que comprende:
- 100 partes en peso de (I-1) un copolímero de bloques semimodificado que comprende:
- 30 un copolímero de bloques de base que comprende al menos un bloque de polímero (A) formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y al menos un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, siendo las cantidades de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de unidades monoméricas de dieno conjugado en el copolímero de bloques de base, respectivamente, del 5% al 95% en peso y del 95% al 5% en peso, basado en el peso total de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de unidades monoméricas de dieno conjugado, y
- 35 un grupo modificador de primer orden que contiene un grupo funcional, unido al copolímero de bloques de base, estando el copolímero de bloques de base no hidrogenado o al menos parcialmente hidrogenado, en el que el copolímero de bloques semimodificado (I-1) se representa mediante una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las fórmulas (6) a (10) mencionadas a continuación,
- 40 de 20 a 400 partes en peso de (VIII) un agente que imparte pegajosidad, y de 0,01 a 20 partes en peso de (III) un modificador de segundo orden que tiene un grupo funcional que es reactivo con el grupo funcional del grupo modificador de primer orden del copolímero de bloques semimodificado (I-1),



(8) C²-NR³-D²,

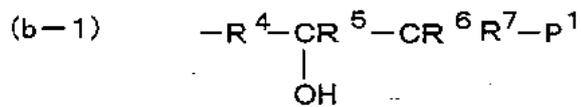
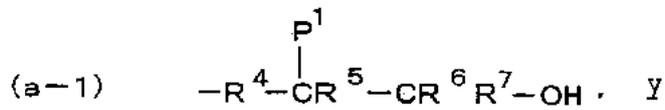
(9) C²-D², y

(10) E²-F²

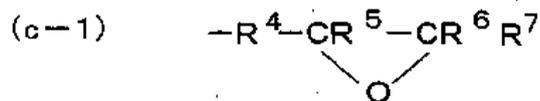
5

en las que:

A² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (a-1) y (b-1):

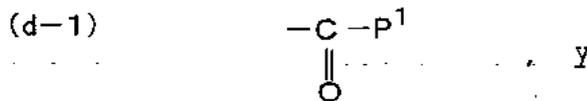


B² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (c-1):

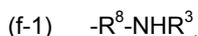


10

C² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (d-1) y (e-1):



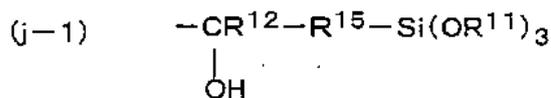
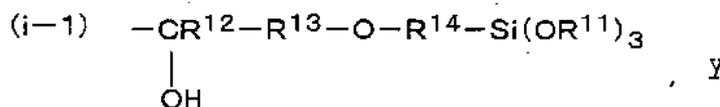
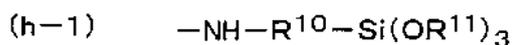
D² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (f-1):



E² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (g-1):



F² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (h-1) a (j-1):



en las que, en las fórmulas (6) a (8), y (a-1) a (j-1):

10 N representa un átomo de nitrógeno, Si representa un átomo de silicio, O representa un átomo de oxígeno, C representa un átomo de carbono, y H representa un átomo de hidrógeno,

P¹ representa el copolímero de bloques de base,

R^{1a} representa un grupo hidrocarbonado C₁-C₄₈ alifático trivalente,

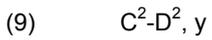
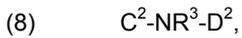
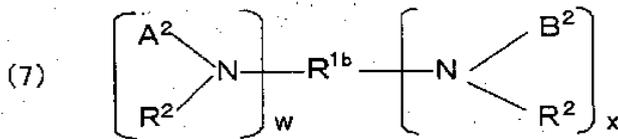
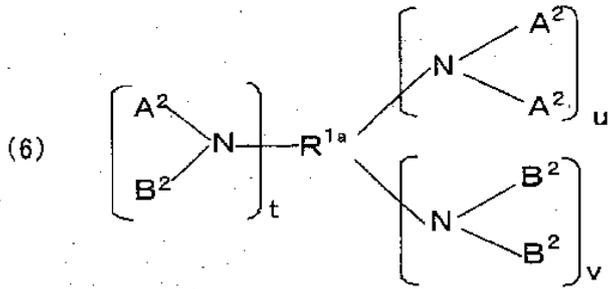
15 cada uno de R^{1b}, R⁴, R⁸ a R¹⁰ y R¹³ a R²⁰ representa independientemente un grupo alquileo C₁-C₄₈,

cada uno de R², R³ y R¹¹ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₄₈, un grupo arilo C₆-C₄₈, un grupo alquilarilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, un grupo aralquilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, o un grupo cicloalquilo C₃-C₄₈,

20 en las que cada uno de R^{1a}, R^{1b}, R³, R⁴, R⁸ a R¹⁰ y R¹³ a R¹⁵ opcional e independientemente tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano C₁-C₂₄,

cada uno de R⁵ a R⁷ y R¹² representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄₈, un grupo arilo C₆-C₄₈, un grupo alquilarilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, un grupo aralquilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, o un grupo cicloalquilo C₃-C₄₈,

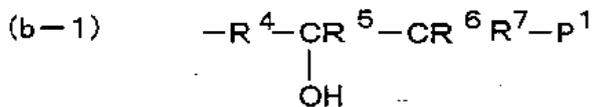
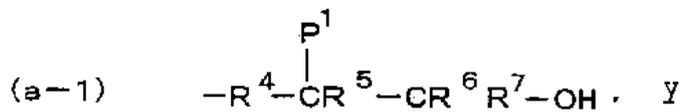
- 5 en las que cada uno de R^{1a}, R^{1b}, R² a R⁴ y R⁸ a R¹⁵ opcional e independientemente tiene unido al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, y un átomo de silicio, estando dicho al menos un átomo unido en una forma distinta de un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano, y
- 5 cada uno de t, u, v y x es independientemente un número entero de 0 o mayor, con la condición de que ambos t y u no son simultáneamente 0, y w es un número entero de 1 o mayor.
- 10 22. La composición adhesiva según el punto 21 anterior, en la que el grupo funcional del modificador de segundo orden (III) comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un grupo carboxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo isocianato, un grupo epoxi y un grupo alcoxisilano.
23. Una película adhesiva para proteger una superficie, que se obtiene formando una capa adhesiva sobre una película de resina, comprendiendo la capa adhesiva una composición adhesiva que comprende:
- 15 100 partes en peso de (I) el copolímero de bloques modificado de uno cualquiera de los puntos 1 a 6 anteriores, y
- 15 de 3 a 200 partes en peso de (VIII) un agente que imparte pegajosidad.
24. Una película adhesiva para proteger una superficie, que se obtiene formando una capa adhesiva sobre una película de resina, comprendiendo la capa adhesiva una composición adhesiva que comprende:
- 20 100 partes en peso de (I-1) un copolímero de bloques semimodificado que comprende:
- 25 un copolímero de bloques de base que comprende al menos un bloque de polímero (A) formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y al menos un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, siendo las cantidades de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de unidades monoméricas de dieno conjugado en el copolímero de bloques de base, respectivamente, del 5% al 95% en peso y del 95% al 5% en peso, basado en el peso total de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de unidades monoméricas de dieno conjugado, y
- 30 un grupo modificador de primer orden que contiene un grupo funcional, unido al copolímero de bloques de base,
- estando el copolímero de bloques de base no hidrogenado o al menos parcialmente hidrogenado,
- en el que el copolímero de bloques semimodificado (I-1) se representa mediante una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las fórmulas (6) a (10) mencionadas a continuación,
- de 3 a 200 partes en peso de (VIII) un agente que imparte pegajosidad, y
- de 0,01 a 20 partes en peso de (III) un modificador de segundo orden que tiene un grupo funcional que es reactivo con el grupo funcional del grupo modificador de primer orden del copolímero de bloques semimodificado (I-1),



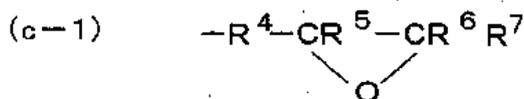
5

en las que:

A² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (a-1) y (b-1):

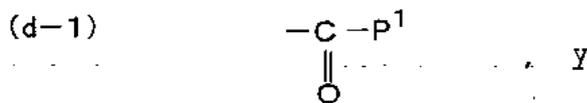


B² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (c-1):



10

C² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (d-1) y (e-1):



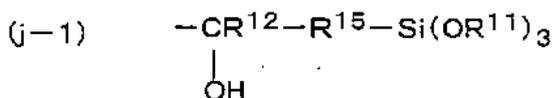
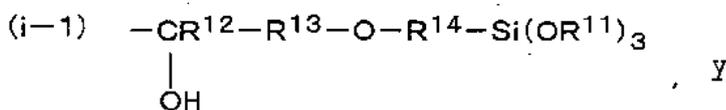
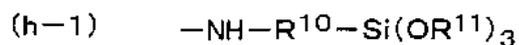
D² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (f-1):



E² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (g-1):



F² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (h-1) a (j-1):



en las que, en las fórmulas (6) a (8), y (a-1) a (j-1):

10 N representa un átomo de nitrógeno, Si representa un átomo de silicio, O representa un átomo de oxígeno, C representa un átomo de carbono, y H representa un átomo de hidrógeno,

P¹ representa el copolímero de bloques de base,

R^{1a} representa un grupo hidrocarbonado C₁-C₄₈ alifático trivalente,

15 cada uno de R^{1b}, R⁴, R⁸ a R¹⁰ y R¹³ a R²⁰ representa independientemente un grupo alquileo C₁-C₄₈,

cada uno de R², R³ y R¹¹ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₄₈, un grupo arilo C₆-C₄₈, un grupo alquilarilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, un grupo aralquilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, o un grupo cicloalquilo C₃-C₄₈,

20 en las que cada uno de R^{1a}, R^{1b}, R³, R⁴, R⁸ a R¹⁰ y R¹³ a R¹⁵ opcional e independientemente tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano C₁-C₂₄,

cada uno de R⁵ a R⁷ y R¹² representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄₈, un grupo arilo C₆-C₄₈, un grupo alquilarilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, un grupo aralquilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, o un grupo cicloalquilo C₃-C₄₈,

en las que cada uno de R^{1a} , R^{1b} , R^2 a R^4 y R^8 a R^{15} opcional e independientemente tiene unido al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, y un átomo de silicio, estando dicho al menos un átomo unido en una forma distinta de un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano, y

5 cada uno de t, u, v y x es independientemente un número entero de 0 o mayor, con la condición de que ambos t y u no son simultáneamente 0, y w es un número entero de 1 o mayor.

25. Una composición de asfalto que comprende:

10 de 0,5 a 50 partes en peso de (I) el copolímero de bloques modificado de uno cualquiera de los puntos 1 a 6 anteriores, y

100 partes en peso de (IX) un asfalto.

26. Una composición de asfalto que comprende:

de 0,5 a 50 partes en peso de (I-1) un copolímero de bloques semimodificado que comprende:

15 un copolímero de bloques de base que comprende al menos un bloque de polímero (A) formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y al menos un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, siendo las cantidades de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de unidades monoméricas de dieno conjugado en el copolímero de bloques de base, respectivamente, del 5% al 95% en peso y del 95% al 5% en peso, basado en el peso total de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de unidades monoméricas de dieno conjugado, y

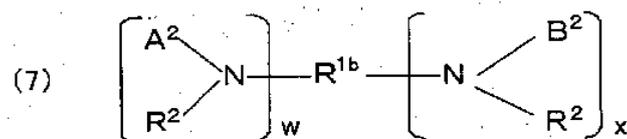
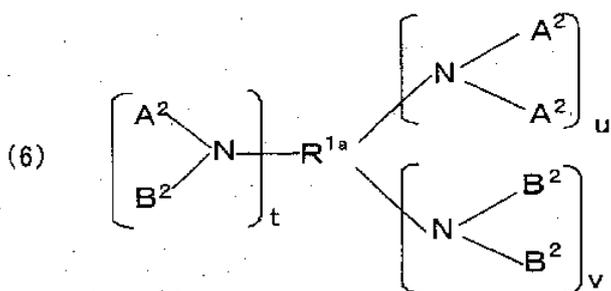
20 un grupo modificador de primer orden que contiene un grupo funcional, unido al copolímero de bloques de base,

estando el copolímero de bloques de base no hidrogenado o al menos parcialmente hidrogenado,

25 en el que el copolímero de bloques semimodificado (I-1) se representa mediante una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las fórmulas (6) a (10) mencionadas a continuación,

100 partes en peso de (IX) un asfalto, y

de 0,01 a 5 partes en peso de (III) un modificador de segundo orden que tiene un grupo funcional que es reactivo con el grupo funcional del grupo modificador de primer orden del copolímero de bloques semimodificado (I-1),



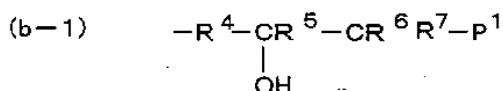
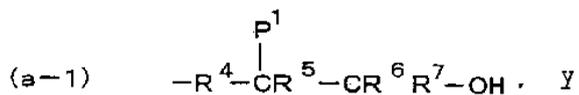
30 (8) $C^2-NR^3-D^2$,

(9) C^2-D^2 , y

(10) E²-F²

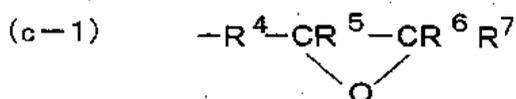
en las que:

A² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (a-1) y (b-1):

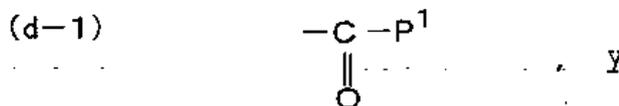


5

B² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (c-1):

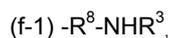


C² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (d-1) y (e-1):

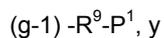


10

D² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (f-1):

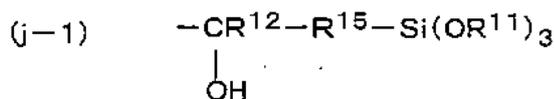
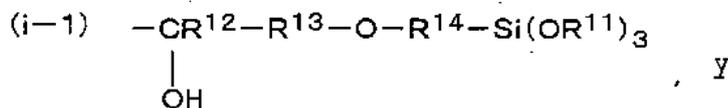
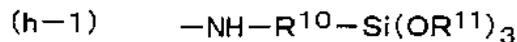


E² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (g-1):



15

F² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (h-1) a (j-1):



en las que, en las fórmulas (6) a (8), y (a-1) a (j-1):

N representa un átomo de nitrógeno, Si representa un átomo de silicio, O representa un átomo de oxígeno, C representa un átomo de carbono, y H representa un átomo de hidrógeno,

5 P^1 representa el copolímero de bloques de base,

R^{1a} representa un grupo hidrocarbonado C_1-C_{48} alifático trivalente,

cada uno de R^{1b} , R^4 , R^8 a R^{10} y R^{13} a R^{20} representa independientemente un grupo alquileo C_1-C_{48} ,

10 cada uno de R^2 , R^3 y R^{11} representa independientemente un grupo alquilo C_1-C_{48} , un grupo arilo C_6-C_{48} , un grupo alquilarilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , un grupo aralquilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , o un grupo cicloalquilo C_3-C_{48} ,

en las que cada uno de R^{1a} , R^{1b} , R^3 , R^4 , R^8 a R^{10} y R^{13} a R^{15} opcional e independientemente tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano C_1-C_{24} ,

15 cada uno de R^5 a R^7 y R^{12} representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{48} , un grupo arilo C_6-C_{48} , un grupo alquilarilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , un grupo aralquilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , o un grupo cicloalquilo C_3-C_{48} ,

20 en las que cada uno de R^{1a} , R^{1b} , R^2 a R^4 y R^8 a R^{15} opcional e independientemente tiene unido al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, y un átomo de silicio, estando dicho al menos un átomo unido en una forma distinta de un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano, y

cada uno de t, u, v y x es independientemente un número entero de 0 o mayor, con la condición de que ambos t y u no son simultáneamente 0, y w es un número entero de 1 o mayor.

25 27. Un pavimento de drenaje que comprende una carretera, y formada sobre ésta, una capa de pavimento de drenaje que tiene una pluralidad de huecos para el drenaje,

comprendiendo la capa de pavimento de drenaje una pluralidad de agregados y un ligante,

comprendiendo el ligante la composición de asfalto del punto 25 anterior.

30 28. El pavimento de drenaje según el punto 27 anterior, en el que la capa de pavimento de drenaje tiene una proporción de huecos del 5% al 35%.

29. Un pavimento de drenaje que comprende una carretera, y formada sobre ésta, una capa de pavimento de drenaje que tiene una pluralidad de huecos para el drenaje,

comprendiendo la capa de pavimento de drenaje una pluralidad de agregados y un ligante,

comprendiendo el ligante la composición de asfalto del punto 26 anterior.

30. El pavimento de drenaje según el punto 29 anterior, en el que la capa de pavimento de drenaje tiene una proporción de huecos del 5% al 35%.

31. Un método para producir el copolímero de bloques modificado del punto 1 anterior, que comprende:

(1) proporcionar un copolímero de bloques modificado de primer orden que comprende:

5 un copolímero de bloques de base que comprende al menos un bloque de polímero (A) formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y al menos un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, siendo las cantidades de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de unidades monoméricas de dieno conjugado en el copolímero de bloques de base, respectivamente, del 5% al 95% en peso y del 95% al 5% en peso, basado en el peso total de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de unidades monoméricas de dieno conjugado, y

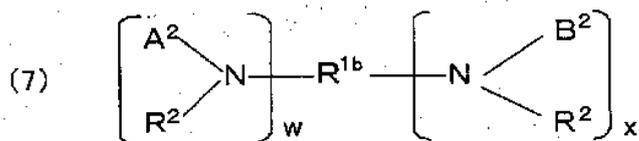
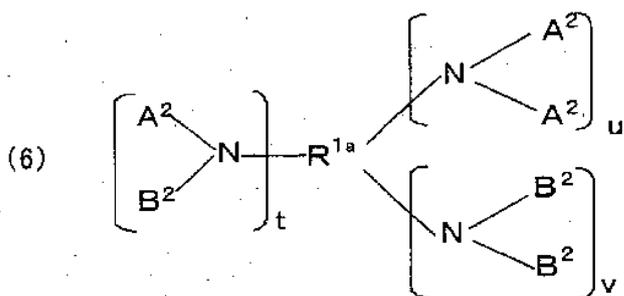
un grupo modificador de primer orden que contiene un grupo funcional, unido al copolímero de bloques de base,

estando el copolímero de bloques de base no hidrogenado o al menos parcialmente hidrogenado,

15 en el que el copolímero de bloques modificado de primer orden se produce mediante un proceso en el que un copolímero de bloques de base que tiene un terminal vivo se produce mediante una polimerización aniónica viva, y un modificador de primer orden que contiene un grupo funcional se une mediante adición al terminal vivo del copolímero de bloques de base para obtener un copolímero de bloques modificado de primer orden, opcionalmente seguido de una hidrogenación parcial o completa del copolímero de bloques modificado de primer orden obtenido, en el que el copolímero de bloques modificado de primer orden se representa mediante una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las fórmulas (6) a (10) mencionadas a continuación, y

25 (2) hacer reaccionar el copolímero de bloques modificado de primer orden con un modificador de segundo orden, en el que el modificador de segundo orden tiene un grupo funcional que es reactivo con el grupo funcional del grupo modificador de primer orden del copolímero de bloques modificado de primer orden, y en el que el modificador de segundo orden se utiliza en una cantidad de 0,3 a 10 moles, con relación a un equivalente del grupo funcional del grupo modificador de primer orden del copolímero de bloques modificado de primer orden,

obteniendo con ello un copolímero de bloques modificado de segundo orden,



30

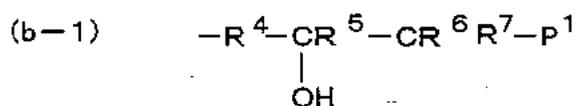
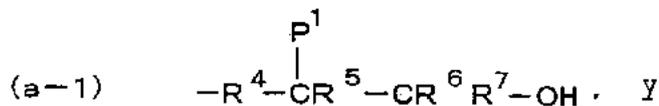
(8) C²-NR³-D²,

(9) C²-D², y

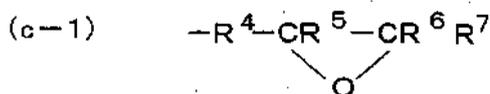
(10) E²-F²

en las que:

A² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (a-1) y (b-1):

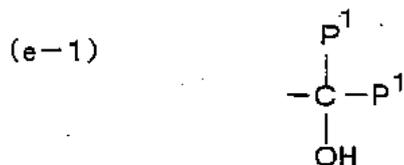
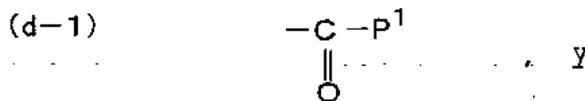


B² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (c-1):



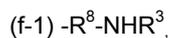
5

C² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (d-1) y (e-1):

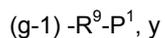


D² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (f-1):

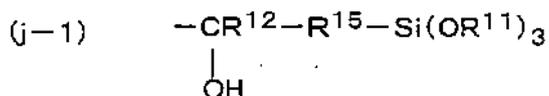
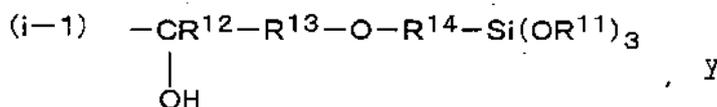
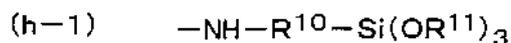
10



E² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (g-1):



F² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (h-1) a (j-1):



en las que, en las fórmulas (6) a (8), y (a-1) a (j-1):

N representa un átomo de nitrógeno, Si representa un átomo de silicio, O representa un átomo de oxígeno, C representa un átomo de carbono, y H representa un átomo de hidrógeno,

5 P^1 representa el copolímero de bloques de base,

R^{1a} representa un grupo hidrocarbonado C_1-C_{48} alifático trivalente,

cada uno de R^{1b} , R^4 , R^8 a R^{10} y R^{13} a R^{20} representa independientemente un grupo alquileo C_1-C_{48} ,

10 cada uno de R^2 , R^3 y R^{11} representa independientemente un grupo alquilo C_1-C_{48} , un grupo arilo C_6-C_{48} , un grupo alquilarilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , un grupo aralquilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , o un grupo cicloalquilo C_3-C_{48} ,

en las que cada uno de R^{1a} , R^{1b} , R^3 , R^4 , R^8 a R^{10} y R^{13} a R^{15} opcional e independientemente tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano C_1-C_{24} ,

15 cada uno de R^5 a R^7 y R^{12} representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{48} , un grupo arilo C_6-C_{48} , un grupo alquilarilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , un grupo aralquilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , o un grupo cicloalquilo C_3-C_{48} ,

20 en las que cada uno de R^{1a} , R^{1b} , R^2 a R^4 y R^8 a R^{15} opcional e independientemente tiene unido al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, y un átomo de silicio, estando dicho al menos un átomo unido en una forma distinta de un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano, y

cada uno de t, u, v y x es independientemente un número entero de 0 o mayor, con la condición de que ambos t y u no son simultáneamente 0, y w es un número entero de 1 o mayor.

25 32. El método según el punto 31 anterior, en el que, en la etapa (1), después de la unión mediante adición del modificador de primer orden que contiene un grupo funcional al terminal vivo del copolímero de bloques de base, el copolímero de bloques modificado de primer orden resultante se hace reaccionar con un compuesto que contiene hidrógeno activo,

30 en el que, cuando se realiza la hidrogenación opcional del copolímero de bloques modificado de primer orden, la reacción con un compuesto que contiene hidrógeno activo se realiza antes o de modo simultáneo con la hidrogenación.

A continuación se describe la presente invención en detalle.

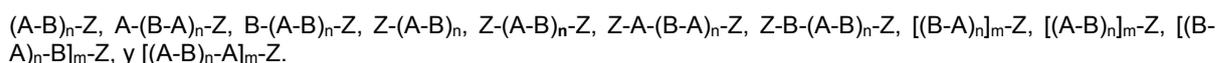
35 El copolímero de bloques modificado de primer orden en la presente invención es un copolímero de bloques semimodificado que comprende un copolímero de bloques de base que comprende al menos un bloque de polímero (A) formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y al menos un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, y un grupo modificador de primer orden que contiene un grupo funcional, unido al copolímero de bloques de base, en el que el copolímero de bloques de base no está hidrogenado o está al menos parcialmente hidrogenado, y en el que el copolímero de bloques modificado de primer orden se representa mediante una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las

fórmulas (6) a (10) mencionadas anteriormente. Por otra parte, el copolímero de bloques modificado de segundo orden de la presente invención es un copolímero de bloques modificado que puede obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar el copolímero de bloques modificado de primer orden con un modificador de segundo orden que tiene un grupo funcional que es reactivo con el grupo funcional del grupo modificador de primer orden del copolímero de bloques modificado de primer orden, en el que el copolímero de bloques modificado de segundo orden se representa mediante una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las fórmulas (1) a (5) mencionadas anteriormente.

En la presente invención, desde el punto de vista de la mejora en la rigidez del copolímero de bloques modificado, la cantidad de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo en el copolímero de bloques de base es del 5% en peso o mayor, basado en el peso total de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y unidades monoméricas de dieno conjugado. Además, desde el punto de vista de la mejora en la resistencia al impacto del copolímero de bloques modificado, la cantidad de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo en el copolímero de bloques de base es del 95% en peso o menor, basado en el peso total de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y unidades monoméricas de dieno conjugado. La cantidad de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo en el copolímero de bloques de base es preferiblemente del 10% al 90% en peso, más preferiblemente del 15% al 85% en peso. Cuando la cantidad de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo es 60% en peso o mayor, preferiblemente 65% en peso o mayor, el copolímero de bloques modificado muestra propiedades resinosas. Cuando la cantidad de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo es menor que 60% en peso, preferiblemente 55% en peso o mayor, el copolímero de bloques modificado muestra propiedades elásticas. Por otra parte, la cantidad de unidades monoméricas de dieno conjugado en el copolímero de bloques de base es del 95% al 5% en peso, basado en el peso total de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y unidades monoméricas de dieno conjugado.

En la presente invención, el copolímero de bloques de base se produce mediante una polimerización aniónica viva en un disolvente en presencia de un compuesto de organolitio como catalizador.

Como ejemplos de métodos para producir un copolímero de bloques de base, pueden mencionarse los métodos descritos en las publicaciones de solicitudes de patente japonesas examinadas nº Sho 36-19286 (que se corresponde con la patente de EEUU nº 2.975.160), Sho 43-17979, Sho 46-32415, Sho 49-36957 (que se corresponde con la patente de EEUU nº 3.281.383), Sho 48-2423, Sho 48-4106 (que se corresponde con la patente de EEUU nº 3.639.517), Sho 51-49567, y la descripción abierta a consulta por el público de la solicitud de patente japonesa no examinada nº Sho 59-166518 (que se corresponde con la patente de EEUU nº 4.603.155). Mediante la unión mediante adición del modificador de primer orden que contiene un grupo funcional descrito a continuación, al terminal vivo del copolímero de bloques de base producido, por ejemplo, mediante un método descrito en cualquiera de los documentos mencionados anteriormente, puede obtenerse un copolímero de bloques modificado de primer orden que tiene un grupo modificado de primer orden que contiene un grupo funcional, en el que el copolímero de bloques modificado de primer orden tiene, por ejemplo, una estructura representada por una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las siguientes fórmulas:



En las fórmulas mencionadas anteriormente, A representa un bloque de polímero formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo, y B representa un bloque de polímero formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado. No es necesario que el límite entre los bloques de polímero A y B sea definido. En las fórmulas mencionadas anteriormente, n es un número entero de 1 o mayor, preferiblemente un número entero de 1 a 5, y m es un número entero de 2 o mayor, preferiblemente un número entero de 2 a 11. Z representa un resto de un modificador de primer orden (descrito a continuación) que tiene un grupo funcional unido a él. Cuando Z se une mediante adición al copolímero de bloques mediante una reacción de metalación (descrita a continuación), Z se une a una cadena lateral del bloque de polímero A y/o B. Cuando el copolímero de bloques comprende una pluralidad de bloques de polímero A y una pluralidad de bloques de polímero B, las estructuras de los bloques de polímero A son iguales o diferentes, y las estructuras de los bloques de polímero B son iguales o diferentes. Además, las estructuras de las cadenas de polímeros que tienen Z unido a ellas son iguales o diferentes.

En la presente invención, el bloque de polímero A (que está formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo) es un bloque de copolímero formado por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y unidades monoméricas de dieno conjugado, o un bloque de homopolímero formado por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo, en el que, en el bloque de copolímero A, la cantidad de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo es preferiblemente del 50% en peso o mayor, más preferiblemente del 70% en peso o mayor, basado en el peso del bloque de copolímero A. El bloque de polímero B (que está formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado) es un bloque de copolímero formado por unidades monoméricas de dieno conjugado y unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo, o un bloque de homopolímero formado por unidades monoméricas de dieno conjugado, en el que, en el bloque de copolímero B, la cantidad de unidades monoméricas de dieno conjugado es preferiblemente más del 50%

en peso, más preferiblemente del 60% en peso o mayor, basado en el peso del bloque de copolímero B. Las unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo pueden estar distribuidas de modo uniforme, o pueden estar distribuidas en una configuración en disminución gradual en el bloque de copolímero. El bloque de copolímero puede tener una pluralidad de segmentos de al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en segmentos en los que las unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo están distribuidas de modo uniforme, y segmentos en los que las unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo están distribuidas en una configuración en disminución gradual. Además, el bloque de copolímero puede tener una pluralidad de segmentos que tengan diferentes contenidos en unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo. El copolímero de bloques de base utilizado en la presente invención puede ser una mezcla de una pluralidad de diferentes copolímeros de bloques de base, que pueden seleccionarse de modo apropiado.

En la presente invención, la microestructura (incluyendo las cantidades de enlaces cis, de enlaces trans y de enlaces vinílicos) de las unidades monoméricas de dieno conjugado en el copolímero de bloques puede controlarse de modo apropiado utilizando el compuesto polar descrito a continuación. Cuando se emplea 1,3-butadieno (que se polimeriza mediante adición a través de un enlace cis-1,4, un enlace trans-1,4, o un enlace 1,2-vinílico) como monómero de dieno conjugado, se prefiere que el contenido en enlaces 1,2-vinílicos esté en el intervalo del 5% al 90% molar, de forma más ventajosa del 10% al 80% molar, basado en la cantidad molar total de enlaces cis-1,4, enlaces trans-1,4 y enlaces 1,2-vinílicos. Cuando se emplea isopreno o una combinación de 1,3-butadieno e isopreno como monómero de dieno conjugado, se prefiere que el contenido total en enlaces 1,2-vinílicos y enlaces 3,4-vinílicos esté en el intervalo del 3% al 80% molar, de forma más ventajosa del 5% al 70% molar, basado en la cantidad molar total de enlaces cis-1,4, enlaces trans-1,4, enlaces 1,2-vinílicos y enlaces 3,4-vinílicos. Sin embargo, en el caso en que se utilice un copolímero de bloques hidrogenado como copolímero de bloques de base, con respecto a la microestructura de las unidades monoméricas de dieno conjugado en el copolímero de bloques, cuando se emplea 1,3-butadieno como monómero de dieno conjugado, se recomienda que el contenido en enlaces 1,2-vinílicos esté preferiblemente en el intervalo del 10% al 80% molar, más preferiblemente del 25% al 75% molar, basado en la cantidad molar total de enlaces cis-1,4, enlaces trans-1,4 y enlaces 1,2-vinílicos, y cuando se emplea isopreno o una combinación de 1,3-butadieno e isopreno como monómero de dieno conjugado, se recomienda que el contenido total en enlaces 1,2-vinílicos y enlaces 3,4-vinílicos esté preferiblemente en el intervalo del 5% al 70% molar, basado en la cantidad molar total de enlaces cis-1,4, enlaces trans-1,4, enlaces 1,2-vinílicos y enlaces 3,4-vinílicos. En la presente invención, el contenido total en enlaces 1,2-vinílicos y enlaces 3,4-vinílicos (o el contenido en enlaces 1,2-vinílicos en el caso en el que se emplee 1,3-butadieno como monómero de dieno conjugado) se define como el contenido en enlaces vinílicos.

En la presente invención, el monómero de dieno conjugado es una diolefina que tiene un par de enlaces dobles conjugados. Los ejemplos de monómeros de dieno conjugado incluyen 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno. De estos, se prefieren especialmente el 1,3-butadieno y el isopreno. Estos monómeros de dieno conjugado pueden utilizarse de modo individual o en combinación.

Los ejemplos de monómeros de hidrocarburo aromático de vinilo incluyen estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, p-terc-butilestireno, 1,3-dimetilestireno, α -metilestireno, vinilnaftaleno y vinilantraceno. De estos, se prefiere especialmente el estireno. Estos monómeros de hidrocarburo aromático de vinilo pueden utilizarse de modo individual o en combinación.

En la presente invención, cuando se emplea una combinación de isopreno y 1,3-butadieno como monómero de dieno conjugado para producir el copolímero de bloques de base, la proporción en peso de isopreno a 1,3-butadieno está preferiblemente en el intervalo de 95/5 a 5/95, más preferiblemente de 90/10 a 10/90, aún más preferiblemente de 85/15 a 15/85. En especial desde el punto de vista de obtener una composición de polímeros que tenga una excelente resistencia al impacto a bajas temperaturas, se recomienda que la proporción en peso de isopreno a 1,3-butadieno esté preferiblemente en el intervalo de 49/51 a 5/95, más preferiblemente de 45/55 a 10/90, aún más preferiblemente de 40/60 a 15/85. Cuando el isopreno y el 1,3-butadieno se emplean en combinación como monómeros de dieno conjugado para producir un copolímero de bloques de base, puede obtenerse una ventaja porque la composición de polímeros puede formarse en artículos conformados que muestren un buen equilibrio entre aspecto y propiedades mecánicas, incluso si el conformado se realiza a altas temperaturas.

En la presente invención, en cualquiera de los dos siguientes casos, en concreto un primer caso en el que se produce una composición de polímeros que tiene excelente flexibilidad a partir del copolímero de bloques modificado de segundo orden mencionado anteriormente y un polímero gomoso, y un segundo caso en el que se produce una composición de polímeros que tiene excelente resistencia al impacto a partir del copolímero de bloques modificado de segundo orden y una resina termoplástica, desde el punto de vista de mantener la rigidez del artículo conformado, se recomienda que la cantidad de bloque de polímero de hidrocarburo aromático de vinilo en el copolímero de bloques de base (denominado en lo sucesivo "proporción de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo") se controle para que esté preferiblemente en el intervalo del 50% en peso o mayor, más preferiblemente del 50% al 97% en peso, aún más preferiblemente del 60% al 95% en peso, lo más preferiblemente del 70% al 92% en peso. La proporción de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo en el copolímero de bloques de base puede medirse mediante el siguiente método. El peso del bloque de polímero de hidrocarburo aromático de vinilo se obtiene mediante un método en el que el copolímero de bloques de base se somete a una degradación oxidativa

utilizando hidroperóxido de terc-butilo en presencia de tetraóxido de osmio como catalizador (es decir, el método descrito en I.M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci., 1, 429 (1946)). Utilizando el peso obtenido del bloque de polímero de hidrocarburo aromático de vinilo se calcula la proporción de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo en el copolímero de bloques de base mediante la siguiente fórmula, con la condición de que, entre las cadenas de polímeros (formadas mediante la degradación oxidativa) correspondientes a los bloques de polímero de hidrocarburo aromático de vinilo, las cadenas de polímeros que tienen un grado medio de polimerización de aproximadamente 30 o menor no se toman en consideración en la medición de la proporción de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo.

Proporción de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo (% en peso) = (peso del bloque de polímero de hidrocarburo aromático de vinilo en el copolímero de bloques de base/peso de las unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo en el copolímero de bloques de base) x 100

Tal como se mencionó anteriormente, el copolímero de bloques de base utilizado en la presente invención se produce mediante una polimerización aniónica viva en un disolvente en presencia de un compuesto de organolitio como catalizador. Los ejemplos de disolventes utilizados para producir el copolímero de bloques de base en la presente invención incluyen disolventes de hidrocarburos, tales como hidrocarburos alifáticos, por ejemplo, butano, pentano, hexano, isopentano, heptano, octano e isooctano; hidrocarburos alicíclicos, por ejemplo, ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano y etilciclohexano; e hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, etilbenceno y xileno. Estos disolventes pueden utilizarse de modo individual o en combinación.

El compuesto de organolitio que se emplea en la producción del copolímero de bloques de base es un compuesto orgánico que tiene al menos un átomo de litio en una de sus moléculas. Los ejemplos de compuestos de organolitio incluyen etil-litio, n-propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, hexametildilitio, butadienildilitio e isopropenildilitio. Estos compuestos de organolitio pueden utilizarse de modo individual o en combinación. Además, en la producción del copolímero de bloques de base, la cantidad completa del compuesto de organolitio puede añadirse de una sola vez, o el compuesto de organolitio puede añadirse de modo discontinuo en dos o más veces.

En la presente invención, para controlar la velocidad de la reacción de polimerización para producir el copolímero de bloques de base, para cambiar la microestructura de los segmentos de dieno conjugado en el copolímero de bloques de base producido, y para ajustar la proporción de reactividad del monómero de dieno conjugado con el monómero de hidrocarburo aromático de vinilo, puede utilizarse un compuesto polar o un agente aleatorizante. Los ejemplos de compuestos polares y agentes aleatorizantes incluyen éteres, aminas, tioéteres, fosforamidas, una sal de potasio o una sal de sodio de un ácido alquilbencensulfónico y un alcóxido de potasio o sodio. Los ejemplos preferidos de éteres incluyen dimetil éter, dietil éter, difenil éter, tetrahidrofurano, dietilenglicol dimetil éter, y dietilenglicol dibutil éter. Los ejemplos de aminas incluyen aminas terciarias, trimetilamina, trietilamina, tetrametiletilendiamina, y aminas terciarias cíclicas. Los ejemplos de fosforamidas incluyen hexametilfosforamida.

En la presente invención, la temperatura de reacción para la copolimerización de un dieno conjugado y un hidrocarburo aromático de vinilo para producir un copolímero de bloques de base está preferiblemente en el intervalo de -10 °C a 150 °C, más preferiblemente de 30 °C a 120 °C. El tiempo de reacción para la copolimerización varía dependiendo de otras condiciones, pero preferiblemente está dentro de 48 horas, más preferiblemente de 0,5 a 10 horas. Se prefiere que la atmósfera del sistema de la reacción de copolimerización sea una atmósfera de un gas inerte, tal como gas nitrógeno. Con respecto a la presión de la reacción de copolimerización, no existen limitaciones particulares, con la condición de que la presión sea suficiente para que los monómeros y el disolvente se mantengan en estado líquido. Además, se prefiere evitar la intrusión de impurezas (tales como agua, oxígeno y dióxido de carbono), que desactiven el catalizador y/o el polímero vivo, en el sistema de la reacción de copolimerización.

El copolímero de bloques modificado de primer orden utilizado en la presente invención puede producirse, por ejemplo, mediante un proceso en el que se produce un copolímero de bloques de base que tiene un terminal vivo mediante una polimerización aniónica viva, y un modificador de primer orden que contiene un grupo funcional se une mediante adición al terminal vivo del copolímero de bloques de base para obtener un copolímero de bloques modificado de primer orden, opcionalmente seguido de una hidrogenación parcial o completa del copolímero de bloques modificado de primer orden obtenido.

El copolímero de bloques modificado de primer orden utilizado en la presente invención (en lo sucesivo se denomina con frecuencia con la referencia numérica (I-1)) es un copolímero de bloques modificado que comprende el copolímero de bloques de base mencionado anteriormente y un grupo modificador de primer orden que contiene un grupo funcional, unido al copolímero de bloques de base, y tiene una estructura representada por una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las fórmulas (6) a (10) mencionadas anteriormente.

El copolímero de bloques modificado de primer orden que tiene un grupo modificador de primer orden que contiene un grupo funcional puede obtenerse mediante un método en el que el modificador de primer orden que contiene un grupo funcional descrito a continuación se une mediante adición al terminal vivo del copolímero de bloques de base. El grupo funcional del modificador de primer orden puede protegerse mediante un procedimiento convencional. Como otro método para producir el copolímero de bloques modificado de primer orden, puede mencionarse un

método en el que un compuesto de metal alcalino orgánico, tal como un compuesto de organolitio, se une mediante adición a un copolímero de bloques de base que no tiene un terminal vivo (esta reacción de adición se denomina "reacción de metalación"), seguido de la unión mediante adición de un modificador de primer orden al copolímero de bloques de base. En este método, el copolímero de bloques de base puede hidrogenarse antes de la reacción de metalación y la posterior unión mediante adición del modificador de primer orden.

Cuando el copolímero de bloques de base se hace reaccionar con un modificador de primer orden, es posible que un grupo hidroxilo o un grupo amino, que están contenidos en el grupo modificador de primer orden resultante del copolímero de bloques modificado de primer orden, se conviertan en sus sales de metal alcalino, dependiendo del tipo de modificador de primer orden. En este caso, las sales de metal alcalino pueden reconvertirse de nuevo en los grupos funcionales (es decir, un grupo hidroxilo, un grupo amino y similares) haciendo reaccionar las sales de metal alcalino con un compuesto que contenga hidrógeno activo, tal como agua, un alcohol y un ácido inorgánico. Cuando el copolímero de bloques modificado de primer orden se somete a una hidrogenación opcional, la reacción mencionada anteriormente con un compuesto que contiene hidrógeno activo se realiza antes o de modo simultáneo con la hidrogenación.

En la presente invención, el copolímero de bloques modificado de primer orden obtenido mediante la unión mediante adición del modificador de primer orden al terminal vivo del copolímero de bloques de base, puede contener una fracción de copolímero de bloques no modificado. Se recomienda que la cantidad de dicha fracción de copolímero de bloques no modificado en el copolímero de bloques modificado de primer orden sea preferiblemente no mayor que 70% en peso, más preferiblemente no mayor que 60% en peso, aún más preferiblemente no mayor que 50% en peso, basado en el peso del copolímero de bloques modificado de primer orden.

Los ejemplos de modificadores de primer orden utilizados para producir el copolímero de bloques modificado de primer orden empleado en la presente invención son los siguientes.

Los ejemplos de modificadores de primer orden utilizados para producir el copolímero de bloques modificado de primer orden representado por la fórmula (6) o (7) mencionada anteriormente (que es un copolímero de bloques modificado de primer orden que se corresponde con un copolímero de bloques modificado de segundo orden representado por la fórmula (1) o (2) mencionada anteriormente) incluyen compuestos poliepoxicos, tales como tetraglicidil-m-xilendiamina, tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano, tetraglicidil-p-fenilendiamina, tetraglicidildiaminodifenilmetano, diglicidilanilina, diglicidil-o-toluidina, 4,4'-diglicidildifenilmetilamina, 4,4'-diglicidildibencilmetilamina, y diglicidilaminometilciclohexano.

Los ejemplos de modificadores de primer orden utilizados para producir un copolímero de bloques modificado de primer orden representado por la fórmula (10) mencionada anteriormente (que es un copolímero de bloques modificado de primer orden que se corresponde con un copolímero de bloques modificado de segundo orden representado por la fórmula (5) mencionada anteriormente) incluyen:

γ -glicidoxietiltrimetoxisilano,

γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano,

γ -glicidoxibutiltrimetoxisilano,

γ -glicidoxipropiltriethoxisilano,

γ -glicidoxipropiltripropoxisilano,

γ -glicidoxipropilbutoxisilano,

γ -glicidoxipropilfenoxisilano,

γ -glicidoxipropilmetildimetoxisilano,

γ -glicidoxipropiletildimetoxisilano,

γ -glicidoxipropiletildietoxisilano,

γ -glicidoxipropilmetildietoxisilano,

γ -glicidoxipropilmetildipropoxisilano,

γ -glicidoxipropilmetildibutoxisilano,

γ -glicidoxipropilmetildifenoxisilano,

γ -glicidoxipropildimetilmetoxisilano,

γ -glicidoxipropildietiletoxisilano,
 γ -glicidoxipropildimetiletoxisilano,
 γ -glicidoxipropildimetilfenoxisilano,
 γ -glicidoxipropildietilmetoxisilano,

- 5 γ -glicidoxipropilmetildiisopropenoxisilano,
 bis(γ -glicidoxipropil)dimetoxisilano, y
 bis(γ -glicidoxipropil)dietoxisilano.

Otros ejemplos de dichos modificadores de primer orden incluyen:

- bis(γ -glicidoxipropil)dipropoxisilano,
 10 bis(γ -glicidoxipropil)dibutoxisilano,
 bis(γ -glicidoxipropil)difenoxisilano,
 bis(γ -glicidoxipropil)metilmetoxisilano,
 bis(γ -glicidoxipropil)metiletoxisilano,
 bis(γ -glicidoxipropil)metilpropoxisilano,

- 15 bis(γ -glicidoxipropil)metilbutoxisilano,
 bis(γ -glicidoxipropil)metilfenoxisilano,
 tris(γ -glicidoxipropil)metoxisilano,
 γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano,
 γ -metacriloxipropiltriethoxisilano,

- 20 γ -metacriloximetiltrimetoxisilano,
 γ -metacriloxietiltrimetoxisilano,
 bis(γ -metacriloxipropil)dimetoxisilano, y
 tris(γ -metacriloxipropil)metoxisilano.

Otros ejemplos de dichos modificadores de primer orden incluyen:

- 25 β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano,
 β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxisilano,
 β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltripropoxisilano,
 β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltributoxisilano, y
 β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrifenoxisilano.

- 30 Otros ejemplos de dichos modificadores de primer orden incluyen:

β -(3,4-epoxiciclohexil)propiltrimetoxisilano,
 β -(3,4-epoxiciclohexil)etilmetildimetoxisilano,
 β -(3,4-epoxiciclohexil)etiletildimetoxisilano,
 β -(3,4-epoxiciclohexil)etiletildietoxisilano,

- 35 β -(3,4-epoxiciclohexil)etilmetildietoxisilano,

β -(3,4-epoxiciclohexil)etilmetildipropoxisilano,

β -(3,4-epoxiciclohexil)etilmetildibutoxisilano,

β -(3,4-epoxiciclohexil)etilmetildifenoxisilano,

β -(3,4-epoxiciclohexil)etildimetilmetoxisilano,

5 β -(3,4-epoxiciclohexil)etildietiletoxosilano,

β -(3,4-epoxiciclohexil)etildimetiletoxosilano,

β -(3,4-epoxiciclohexil)etildimetilpropoxisilano,

β -(3,4-epoxiciclohexil)etildimetilbutoxisilano, y

β -(3,4-epoxiciclohexil)etildimetilfenoxisilano.

10 Otros ejemplos de dichos modificadores de primer orden incluyen:

β -(3,4-epoxiciclohexil)etildietilmetoxisilano,

β -(3,4-epoxiciclohexil)etilmetildiisopropenoxisilano, y

N-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina.

15 Los ejemplos de modificadores de primer orden utilizados para producir un copolímero de bloques modificado de primer orden representado por la fórmula (8) mencionada anteriormente (que es un copolímero de bloques modificado de primer orden que se corresponde con un copolímero de bloques modificado de segundo orden representado por la fórmula (3) mencionada anteriormente) incluyen:

1,3-dimetil-2-imidazolidinona,

1,3-dietil-2-imidazolidinona,

20 N,N'-dimetilpropilenurea,

1,3-dipropil-2-imidazolidinona,

1-metil-3-etil-2-imidazolidinona,

1-metil-3-propil-2-imidazolidinona,

1-metil-3-butil-2-imidazolidinona,

25 1-metil-3-(2-metoxietil)-2-imidazolidinona,

1-metil-3-(2-etoxietil)-2-imidazolidinona,

1,3-di(2-etoxietil)-2-imidazolidinona,

1,3-dimetiletilentiourea,

N,N'-dietilpropilenurea, y

30 N-metil-N'-etilpropilenurea.

Los ejemplos de modificadores de primer orden utilizados para producir un copolímero de bloques modificado de primer orden representado por la fórmula (9) mencionada anteriormente (que puede utilizarse para producir un copolímero de bloques modificado de segundo orden representado por la fórmula (4) mencionada anteriormente) incluyen: 1-metil-2-pirrolidona, 1-ciclohexil-2-pirrolidona, 1-etil-2-pirrolidona, 1-propil-2-pirrolidona, 1-butil-2-pirrolidona, 1-isopropil-2-pirrolidona, 1,5-dimetil-2-pirrolidona, 1-metoximetil-2-pirrolidona, 1-metil-2-piperidona, 1,4-dimetil-2-piperidona, 1-etil-2-piperidona, 1-isopropil-2-piperidona, y 1-isopropil-5,5-dimetil-2-piperidona.

40 Haciendo reaccionar el copolímero de bloques de base con cualquiera de los modificadores de primer orden mencionados anteriormente, puede obtenerse un copolímero de bloques modificado de primer orden que tiene un resto del modificador de primer orden que contiene un grupo funcional. Cuando el modificador de primer orden que contiene un grupo funcional se une mediante adición al terminal vivo del copolímero de bloques de base, el terminal vivo puede ser cualquiera de un bloque de polímero A y un bloque de polímero B. Sin embargo, desde el punto de vista de producir una composición de polímeros que muestre un excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al

impacto, se prefiere que el terminal vivo (al cual se une mediante adición el modificador de primer orden que contiene un grupo funcional) sea un bloque de polímero A.

Con respecto al modificador de primer orden que contiene un grupo funcional, se recomienda que la cantidad de modificador de primer orden que contiene un grupo funcional utilizada para producir el copolímero de bloques modificado de primer orden sea de más de 0,5 equivalentes a no más de 10 equivalentes, preferiblemente de más de 0,7 equivalentes a no más de 5 equivalentes, más preferiblemente de más de 1 equivalente a no más de 4 equivalentes, con relación a un equivalente de terminal vivo del copolímero de bloques de base. En la presente invención, la cantidad de terminal vivo del copolímero de bloques de base puede calcularse a partir de la cantidad de compuesto de organolitio utilizado en la reacción de copolimerización para producir el copolímero de bloques de base.

En la presente invención, si se desea, puede obtenerse un producto de la hidrogenación del copolímero de bloques modificado de primer orden mediante la hidrogenación parcial o completa del copolímero de bloques modificado de primer orden. La hidrogenación se realiza después de la modificación de primer orden y antes de la modificación de segundo orden. Con respecto al catalizador de la hidrogenación no existen limitaciones concretas, y puede utilizarse cualquier catalizador de la hidrogenación convencional. Los ejemplos de catalizadores de la hidrogenación incluyen:

(1) un catalizador de la hidrogenación heterogéneo con soporte, que comprende un portador (tal como carbono, sílice, alúmina o tierra de diatomeas) que porta sobre él un metal, tal como Ni, Pt, Pd o Ru;

(2) el denominado catalizador de la hidrogenación de tipo Ziegler, que emplea una sal de metal de transición (tal como una sal de un ácido orgánico o una sal de acetilacetona de un metal, tal como Ni, Co, Fe o Cr) en combinación con un agente reductor, tal como un organoaluminio; y

(3) un catalizador de la hidrogenación homogéneo, tal como los denominados complejos organometálicos, por ejemplo, un compuesto organometálico que contiene un metal, tal como Ti, Ru, Rh o Zr. Los ejemplos específicos de catalizadores de la hidrogenación incluyen los que se describen en las publicaciones de solicitud de patente japonesa examinada nº Sho 42-8704 (que se corresponde con la patente de EEUU nº 3.706.814), Sho 43-6636 (que se corresponde con la patente de EEUU nº 3.333.024), Sho 63-4841 (que se corresponde con la patente de EEUU nº 4.501.857), Hei 1-37970 (que se corresponde con la patente de EEUU nº 4.673.714), Hei 1-53851, Hei 2-9041. Como ejemplos preferidos de catalizadores de la hidrogenación, pueden mencionarse un compuesto de titanoceno y una mezcla de un compuesto de titanoceno y un compuesto organometálico reductor.

Los ejemplos de compuestos de titanoceno incluyen los descritos en la descripción abierta a consulta por el público de la solicitud de patente japonesa no examinada nº Hei 8-109219. Como ejemplos específicos de compuestos de titanoceno, pueden mencionarse compuestos que tienen, cada uno independientemente, al menos un ligando (por ejemplo, dicloruro de bisciclopentadieniltitanio y tricloruro de monopentametilciclopentadieniltitanio) que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo (sustituido), un esqueleto de indenilo o un esqueleto de fluorenilo. Los ejemplos de compuestos organometálicos reductores incluyen compuestos de metal alcalino orgánicos, tales como un compuesto de organolitio; un compuesto de organomagnesio; un compuesto de organoaluminio; un compuesto de organoboro; y un compuesto de organocinc.

Se prefiere que la reacción de hidrogenación para producir el producto de la hidrogenación se realice de 0°C a 200°C, de modo más ventajoso de 30 °C a 150 °C. Se recomienda que la presión de hidrógeno en la reacción de hidrogenación esté preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 15 MPa, más preferiblemente de 0,2 a 10 MPa, aún más preferiblemente de 0,3 a 5 MPa. El tiempo de la reacción de hidrogenación está preferiblemente en el intervalo de 3 minutos a 10 horas, más preferiblemente de 10 minutos a 5 horas. La reacción de hidrogenación puede realizarse de una manera discontinua o de una manera continua. Además, la reacción de hidrogenación puede realizarse de una manera en la que se emplee un funcionamiento discontinuo y un funcionamiento continuo en combinación.

Cuando el copolímero de bloques modificado de primer orden se somete a una hidrogenación, no existen limitaciones particulares con respecto a la proporción de hidrogenación según se mide con respecto a los dobles enlaces insaturados en las unidades monoméricas de dieno conjugado, y la proporción de hidrogenación puede controlarse de modo apropiado a un nivel deseado.

En la presente invención, con respecto al producto de la hidrogenación del copolímero de bloques modificado de primer orden, desde el punto de vista de obtener una composición de polímeros que tenga una excelente termoestabilidad, se recomienda que la proporción de hidrogenación, medida con respecto a los enlaces vinílicos en las unidades monoméricas de dieno conjugado, sea preferiblemente 85% o mayor, más preferiblemente 90% o mayor, aún más preferiblemente 95% o mayor. En la presente, la proporción de hidrogenación con respecto a los enlaces vinílicos es la proporción de enlaces vinílicos hidrogenados, basado en los enlaces vinílicos en las unidades monoméricas de dieno conjugado del copolímero de bloques de base (antes de la hidrogenación).

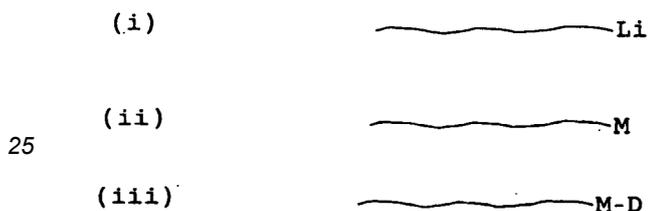
No existen limitaciones concretas con respecto a la proporción de hidrogenación, medida con respecto a los dobles enlaces aromáticos en las unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo del copolímero de bloques

modificado de primer orden. Sin embargo, se recomienda que la proporción de hidrogenación sea preferiblemente no mayor que 50%, más preferiblemente no mayor que 30%, aún más preferiblemente no mayor que 20%.

La proporción de hidrogenación puede medirse mediante un método que emplea un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN).

5 En la presente invención, el copolímero de bloques modificado de segundo orden es un copolímero de bloques modificado que puede obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar el copolímero de bloques modificado de primer orden (I-1) mencionado anteriormente (es decir, un copolímero de bloques semimodificado) con un modificador de segundo orden que tiene un grupo funcional que es reactivo con el grupo funcional del grupo modificador de primer orden del copolímero de bloques modificado de primer orden (en lo sucesivo, el modificador de segundo orden se denomina con frecuencia con la referencia numérica (III)), obteniendo con ello el copolímero de bloques modificado de segundo orden (en lo sucesivo se denomina con frecuencia con la referencia numérica (I)), en el que el copolímero de bloques modificado de segundo orden se representa mediante una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las fórmulas (1) a (5) mencionadas anteriormente.

15 Tal como se describió anteriormente, el copolímero de bloques modificado de segundo orden utilizado en la presente invención puede producirse, por ejemplo, mediante un método en el que se produce un copolímero de bloques de base que tiene un terminal vivo mediante una polimerización aniónica viva, en presencia de un compuesto de organolitio como catalizador, y después el copolímero de bloques de base producido se hace reaccionar con un modificador de primer orden para obtener el copolímero de bloques modificado de primer orden, tras lo cual el copolímero de bloques modificado de primer orden obtenido se hace reaccionar con un modificador de segundo orden, obteniendo con ello el copolímero de bloques modificado de segundo orden. Los ejemplos del "copolímero de bloques de base que tiene un terminal vivo", "copolímero de bloques modificado de primer orden" y "copolímero de bloques modificado de segundo orden" mencionados anteriormente pueden representarse en diagrama, respectivamente, mediante los siguientes diagramas (i), (ii) y (iii):



en los que cada  representa el copolímero de bloques de base; Li representa un ion litio; M representa el grupo modificador de primer orden; y D representa el grupo modificador de segundo orden.

30 En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir el copolímero de bloques modificado de segundo orden de la presente invención, que comprende:

(1) proporcionar un copolímero de bloques modificado de primer orden, que comprende:

35 un copolímero de bloques de base que comprende al menos un bloque de polímero (A) formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y al menos un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, siendo las cantidades de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de unidades monoméricas de dieno conjugado en el copolímero de bloques de base, respectivamente, del 5% al 95% en peso y del 95% al 5% en peso, basado en el peso total de unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de unidades monoméricas de dieno conjugado, y

40 un grupo modificador de primer orden que contiene un grupo funcional, unido al copolímero de bloques de base,

estando el copolímero de bloques de base no hidrogenado o al menos parcialmente hidrogenado,

45 en el que el un copolímero de bloques modificado de primer orden se produce mediante un proceso en el que un copolímero de bloques de base que tiene un terminal vivo se produce mediante una polimerización aniónica viva, y un modificador de primer orden que contiene un grupo funcional se une mediante adición al terminal vivo del copolímero de bloques de base para obtener un copolímero de bloques modificado de primer orden, opcionalmente seguido de una hidrogenación parcial o completa del copolímero de bloques modificado de primer orden obtenido, en el que el copolímero de bloques modificado de primer orden se representa mediante una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las fórmulas (6) a (10) mencionadas anteriormente, y

(2) hacer reaccionar el copolímero de bloques modificado de primer orden con un modificador de segundo orden, en el que el modificador de segundo orden tiene un grupo funcional que es reactivo con el grupo funcional del grupo modificador de primer orden del copolímero de bloques modificado de primer orden, y en el que el modificador de segundo orden se utiliza en una cantidad de 0,3 a 10 moles, con relación a un equivalente del grupo funcional del grupo modificador de primer orden del copolímero de bloques modificado de primer orden, obteniendo con ello un copolímero de bloques modificado de segundo orden.

En el copolímero de bloques modificado de segundo orden de la presente invención, el grupo funcional del grupo que contiene un grupo funcional X^1 (que es el grupo modificador de segundo orden) es reactivo con una resina termoplástica que contiene un grupo funcional y/o un polímero gomoso que contiene un grupo funcional, o una carga inorgánica. Además, en el copolímero de bloques modificado de segundo orden, tanto el grupo modificador de primer orden como el grupo modificador de segundo orden contienen un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno o un grupo carbonilo. Entre estos átomos y el grupo, y los grupos polares de la resina termoplástica y/o el polímero gomoso o la carga inorgánica, se producen de modo eficaz interacciones debidas a una afinidad física, tales como un enlace de hidrógeno, ejerciendo con ello los efectos que pretende la presente invención.

El modificador de segundo orden utilizado en la presente invención es un modificador de segundo orden que tiene un grupo funcional que es reactivo con el grupo funcional del grupo modificador de primer orden del copolímero de bloques modificado de primer orden (es decir, el copolímero de bloques semimodificado (I-1)). Los ejemplos preferidos de modificadores de segundo orden son los siguientes. Un ejemplo preferido de un modificador de segundo orden que puede utilizarse para obtener un copolímero de bloques modificado de segundo orden que tiene un grupo funcional representado por la fórmula (n) mencionada anteriormente es un modificador de segundo orden que tiene un grupo carboxilo o un grupo anhídrido de ácido; un ejemplo preferido de un modificador de segundo orden que puede utilizarse para obtener un copolímero de bloques modificado de segundo orden que tiene un grupo funcional representado por la fórmula (o) mencionada anteriormente es un modificador de segundo orden que tiene un grupo isocianato; un ejemplo preferido de un modificador de segundo orden que puede utilizarse para obtener un copolímero de bloques modificado de segundo orden que tiene un grupo funcional representado por la fórmula (p) mencionada anteriormente es un modificador de segundo orden que tiene un grupo epoxi; y un ejemplo preferido de un modificador de segundo orden que puede utilizarse para obtener un copolímero de bloques modificado de segundo orden que tiene un grupo funcional representado por la fórmula (q) mencionada anteriormente es un modificador de segundo orden que tiene un grupo silanol o un grupo alcoxisilano. El modificador de segundo orden (III) tiene al menos dos grupos funcionales de este tipo. Sin embargo, en el caso en el que el grupo funcional del modificador de segundo orden (III) es un grupo anhídrido de ácido, el modificador de segundo orden (III) puede ser un modificador de segundo orden que tiene sólo un grupo anhídrido de ácido. Cuando el copolímero de bloques modificado de primer orden (es decir, el copolímero de bloques semimodificado (I-1)) se hace reaccionar con el modificador de segundo orden (III), se recomienda que la cantidad de modificador de segundo orden (III) sea de 0,3 a 10 moles, preferiblemente de 0,4 a 5 moles, más preferiblemente de 0,5 a 4 moles, con relación a un equivalente del grupo funcional del grupo modificador de primer orden del copolímero de bloques modificado de primer orden (I-1). No existen limitaciones concretas con respecto al método para hacer reaccionar el copolímero de bloques modificado de primer orden (I-1) con el modificador de segundo orden (III), y puede emplearse un método convencional. Los ejemplos de métodos convencionales incluyen un método que emplea el amasado en estado fundido (descrito a continuación) y un método (descrito a continuación) en el que los componentes se hacen reaccionar entre sí en un estado en que están disueltos o dispersados juntos en un disolvente. En este último caso, no existen limitaciones concretas con respecto al disolvente, con la condición de que sea capaz de disolver o dispersar cada uno de los componentes. Los ejemplos de disolventes incluyen disolventes hidrocarbonados, tales como un hidrocarburo alifático, un hidrocarburo alicíclico y un hidrocarburo aromático; disolventes que contienen halógeno; disolventes de éster; y disolventes de éter. En el método en el que los componentes se disuelven o se dispersan juntos en un disolvente, la temperatura a la que los componentes se hacen reaccionar entre sí es en general de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferiblemente de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. El tiempo de reacción para este método varía dependiendo de otras condiciones, pero en general está en 3 horas, preferiblemente de varios segundos a 1 hora. Como método especialmente preferido para producir el copolímero de bloques modificado de segundo orden (I), se recomienda que el modificador de segundo orden (III) se añada a una mezcla de reacción que contenga el copolímero de bloques modificado de primer orden producido (I-1) in situ, para realizarse con ello la reacción, obteniendo con ello un copolímero de bloques modificado de segundo orden. Además, desde el punto de vista de obtener un copolímero de bloques modificado de segundo orden que tenga una excelente transparencia, se recomienda que, después de la unión mediante adición del modificador de primer orden que contiene un grupo funcional al terminal vivo del copolímero de bloques de base, el copolímero de bloques modificado de primer orden resultante se trate con un compuesto que contiene hidrógeno activo. Los ejemplos de compuestos que contienen hidrógeno activo incluyen agua; alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol e isopropanol; y ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido carbónico. Además, con respecto al tratamiento mencionado anteriormente que emplea un compuesto que contiene hidrógeno activo, desde el punto de vista de mejorar la estabilidad del grupo modificador de segundo orden del copolímero de bloques modificado de segundo orden, se recomienda que, después del tratamiento mencionado anteriormente, la disolución del copolímero de bloques modificado de primer orden (I-1) se neutralice hasta un valor de pH no mayor que 10, preferiblemente no mayor que 9, más preferiblemente no mayor que 8.

A continuación se ofrecen ejemplos específicos de modificadores de segundo orden (III). Los ejemplos de modificadores de segundo orden que tienen un grupo carboxilo incluyen ácidos carboxílicos alifáticos, tales como ácido maleico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecandicarboxílico, ácido carbálico, ácido ciclohexandicarboxílico y ácido ciclopentandicarboxílico; y ácidos carboxílicos aromáticos, tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, ácido naftalendicarboxílico, ácido bifenildicarboxílico, ácido trimésico, ácido trimelítico y ácido piromelítico.

Los ejemplos de modificadores de segundo orden que tienen un grupo anhídrido de ácido incluyen anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido piromelítico, anhídrido del ácido cis-4-ciclohexan-1,2-dicarboxílico, dianhídrido del ácido 1,2,4,5-bencentetracarboxílico, y anhídrido del ácido 5-(2,5-dioxitetrahidroxifuril)-3-metil-3-ciclohexen-1,2-dicarboxílico.

Los ejemplos de modificadores de segundo orden que tienen un grupo isocianato incluyen diisocianato de tolieno, diisocianato de difenilmetano, e isocianatos aromáticos multifuncionales.

Los ejemplos de modificadores de segundo orden que tienen un grupo epoxi incluyen tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano, tetraglicidil-m-xilendiamina, diglicidilanilina, etilenglicoldiglicidilo, propilenglicoldiglicidilo, acrilato del éster de diglicidilo del ácido tereftálico, y los compuestos epoxídicos mencionados anteriormente que son ejemplos de modificadores de primer orden utilizados para obtener el copolímero de bloques modificado de primer orden (I-1).

Los ejemplos de modificadores de segundo orden que tienen un grupo silanol incluyen productos de la hidrólisis de los compuestos de alcoxisilano mencionados anteriormente que son ejemplos de modificadores de primer orden utilizados para obtener el copolímero de bloques modificado de primer orden (I-1). Los ejemplos de modificadores de segundo orden que tienen un grupo alcoxisilano incluyen bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfano, bis(3-trietoxisililpropil)disulfano, oligómeros de etoxisiloxano, y los compuestos de silano mencionados anteriormente que son ejemplos de modificadores de primer orden utilizados para obtener el copolímero de bloques modificado de primer orden (I-1).

En la presente invención, los ejemplos especialmente preferidos de modificadores de segundo orden incluyen un ácido carboxílico que tiene dos o más grupos carboxilo o su anhídrido; y modificadores de segundo orden que tienen dos o más de un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo anhídrido de ácido, un grupo isocianato, un grupo epoxi, un grupo silanol o un grupo alcoxisilano. Los ejemplos específicos de los modificadores de segundo orden especialmente preferidos incluyen anhídrido maleico, anhídrido piromelítico, dianhídrido del ácido 1,2,4,5-bencentetracarboxílico, tolulendiisocianato, tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano, y bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfano.

En la presente invención, desde el punto de vista de mejorar la resistencia mecánica y la resistencia al impacto de la composición de polímeros, se prefiere que el copolímero de bloques modificado de primer orden y el copolímero de bloques modificado de segundo orden (que puede obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar el copolímero de bloques modificado de primer orden con un modificador de segundo orden) tengan un peso molecular medio ponderado de 30.000 o mayor. Además, desde el punto de vista de mejorar la procesabilidad de la composición de polímeros y desde el punto de vista de mejorar la compatibilidad del copolímero de bloques modificado de segundo orden con una resina termoplástica y/o un polímero gomoso, se prefiere que el copolímero de bloques modificado de primer orden y el copolímero de bloques modificado de segundo orden tengan un peso molecular medio ponderado de 1.000.000 o menor, de forma más ventajosa de 40.000 a 800.000, de forma aún más ventajosa de 50.000 a 600.000.

En la presente invención, la cantidad de enlaces vinílicos en las unidades monoméricas de dieno conjugado en el copolímero de bloques puede medirse mediante un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN). La proporción de hidrogenación también puede medirse mediante un aparato de RMN. El peso molecular medio ponderado del copolímero de bloques modificado de primer orden y del copolímero de bloques modificado de segundo orden puede medirse mediante una cromatografía de permeación en gel (GPC), utilizando una curva de calibrado obtenida con respecto a muestras de poliestireno patrón disponibles en el mercado.

Por tanto, el copolímero de bloques modificado de primer orden y el copolímero de bloques modificado de segundo orden pueden obtenerse en forma de una disolución. Si se desea, a partir de la disolución obtenida puede separarse el copolímero. Si se desea, antes de la separación del copolímero, un resto catalizador puede separarse de la disolución. Los ejemplos de métodos para separar el copolímero de la disolución incluyen un método en el que un disolvente polar (que es un disolvente malo para el copolímero), tal como acetona o alcohol, se añade a la disolución que contiene el copolímero, precipitando con ello el copolímero, seguido de la recuperación del copolímero; un método en el que la disolución que contiene el copolímero se añade a agua caliente con agitación, seguido de la eliminación del disolvente mediante destilación de vapor; y un método en el que la disolución que contiene el copolímero se calienta directamente para evaporar el disolvente. En la presente invención, el copolímero de bloques modificado de primer orden y el copolímero de bloques modificado de segundo orden pueden contener, añadidos a ellos, cualquier estabilizante convencional, tales como estabilizantes de tipo fenol, estabilizantes de tipo fósforo, estabilizantes de tipo azufre, y estabilizantes de tipo amina.

En la presente invención, el copolímero de bloques modificado de segundo orden (componente (I)) puede mezclarse con al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en una resina termoplástica y un polímero gomoso (en lo sucesivo, dicho al menos un polímero se denomina con frecuencia "componente (II)"), obteniendo con ello una composición de polímeros que puede utilizarse de modo ventajoso como material para producir diversos artículos conformados. La proporción de los componentes (I) al componente (II) puede controlarse de modo apropiado de modo que cada uno de los componentes muestre su efecto máximo. La proporción en peso del componente (I) al componente (II) (proporción en peso del componente (I)/componente (II)) en general está en el intervalo de 1/99 a 99/1, preferiblemente de 2/98 a 90/10, más preferiblemente de 5/95 a 70/30. Cuando el componente (II) es una resina termoplástica, se recomienda que la proporción en peso del componente (I)/componente (II) esté en el intervalo de 2/98 a 90/10, preferiblemente de 5/95 a 60/40, más preferiblemente de 10/90 a 40/60. Con respecto a la composición de polímeros que comprende los componentes (I) y (II), el componente modificador de segundo orden (III) puede también añadirse a ella en una cantidad de 0,01 a 20 partes en peso, preferiblemente de 0,02 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 0,05 a 7 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del total de los componentes (I) y (II).

Cuando el copolímero de bloques modificado de segundo orden de la presente invención se mezcla con una resina termoplástica, la composición de polímeros resultante muestra una excelente resistencia al impacto y una excelente procesabilidad de moldeado.

Los ejemplos de resinas termoplásticas que pueden utilizarse como componente (II) incluyen un copolímero de bloques de un monómero de dieno conjugado y un monómero aromático de vinilo (que se describieron anteriormente con respecto a la producción del copolímero de bloques de base); un polímero de los monómeros aromáticos de vinilo mencionados anteriormente; un copolímero de los monómeros aromáticos de vinilo mencionados anteriormente con al menos un monómero de vinilo (distinto del monómero aromático de vinilo), tal como etileno, propileno, butileno, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno; una resina de estireno modificada con goma (HIPS); una resina de copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS); una resina de copolímeros de éster metacrílico/butadieno/estireno (MBS); un polímero olefínico; un polímero de olefinas cíclicas, tal como una resina de etileno/norborneno; una resina de polibuteno; una resina de poli(cloruro de vinilo); una resina de poli(acetato de vinilo); un polímero del ácido acrílico, o su éster o amida; una resina de poli(acrilato); un polímero de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo; una resina de nitrilo que es un copolímero de (met)acrilonitrilo con un comonómero copolimerizable con (met)acrilonitrilo y que tiene un contenido en unidades monoméricas de (met)acrilonitrilo del 50% en peso o mayor; una resina de poliamida; una resina de poliéster; una resina de poliuretano termoplástica; una resina de policarbonato; una polisulfona termoplástica, tal como poliéter sulfona y una polialilsulfona; una resina de polioximetileno; una resina de poli(fenilén éter); una resina de poli(sulfuro de fenileno), tal como poli(sulfuro de fenileno) y poli(sulfuro de 4,4'-difenileno); una resina de polialilato; un homopolímero o copolímero de éter cetona; una resina de policetona; una fluororresina; un polímero de polioxibenzoilo; una resina de poliiimida; un polímero que tiene una estructura en la que una cadena polimérica de hidrocarburo está parcial o completamente sustituida con flúor, por ejemplo una fluororresina, tal como politetrafluoroetileno y un copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroalquil vinil éter; y una resina de polibutadieno, tal como 1,2-polibutadieno o trans-polibutadieno. Cada una de estas resinas termoplásticas puede modificarse utilizando el modificador de segundo orden (III). El peso molecular numérico medio de la resina termoplástica utilizada en la presente invención es en general de 1.000 o mayor, preferiblemente está en el intervalo de 5.000 a 5.000.000, más preferiblemente en el intervalo de 10.000 a 1.000.000.

Entre las resinas termoplásticas mencionadas anteriormente, se prefiere una resina de poliéster, una resina de poliamida, una resina de policarbonato, una resina de poliuretano, una resina de poli(fenilén éter), y una resina de polioximetileno. Cada una de estas resinas termoplásticas tiene un grupo funcional. Estas resinas termoplásticas pueden utilizarse de modo individual o en combinación. Las resinas termoplásticas que contienen un grupo funcional son ventajosas porque pueden reaccionar con cualquiera del copolímero de bloques modificado de segundo orden (componente (I)), el copolímero de bloques modificado de primer orden (componente (I-1)) y el modificador de segundo orden (componente (III)), obteniendo con ello una composición de polímeros que muestra una compatibilidad notablemente mejorada entre la resina termoplástica y el otro componente.

Además, cuando el copolímero de bloques modificado de segundo orden de la presente invención se mezcla con un polímero gomoso, la composición de polímeros resultante muestra excelentes propiedades con respecto a la resistencia a la tracción, alargamiento de tracción, y procesabilidad de moldeado.

Los ejemplos de polímeros gomosos que pueden utilizarse como componente (II) incluyen una goma de butadieno y el producto de su hidrogenación; una goma de estireno/butadieno y el producto de su hidrogenación (distinto del copolímero de bloques modificado (es decir, el copolímero de bloques modificado de segundo orden)); una goma de isopreno; una goma de acrilonitrilo/butadieno y el producto de su hidrogenación; un elastómero de tipo olefina, tal como una goma de cloropreno, una goma de etileno/propileno, una goma de etileno/propileno/dieno, una goma de etileno/buteno/dieno, una goma de etileno/buteno, una goma de etileno/hexeno o una goma de etileno/octeno; una goma de butilo; una goma acrílica; una fluorogoma; una goma de silicona; una goma de polietileno clorada; una goma de epiclorohidrina; una goma de copolímeros de dieno conjugado de nitrilo α,β -insaturado/éster acrílico; una goma de uretano; una goma de polisulfuro; un elastómero de tipo estireno, tal como un copolímero de bloques de estireno/butadieno y el producto de su hidrogenación, y un copolímero de bloques de estireno/isopreno y el producto

de su hidrogenación; y una goma natural. Cada uno de estos polímeros gomosos puede modificarse introduciendo en él un grupo funcional, por ejemplo, mediante el modificador de segundo orden (III). Los ejemplos preferidos de estos polímeros gomosos modificados incluyen elastómeros de tipo olefina, tales como una goma de etileno-propileno y una goma de etileno/propileno/dieno, cada uno de los cuales tiene introducido un grupo funcional que se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo isocianato, un grupo epoxi, un grupo amino y un grupo alcoxisilano; un elastómero de tipo estireno, tal como una goma de un copolímero de estireno/butadieno y el producto de su hidrogenación (distinto del copolímero de bloques modificado que es el copolímero de bloques modificado de segundo orden de la presente invención) y una goma de copolímeros de estireno/isopreno y el producto de su hidrogenación; una goma de butadieno; y una goma de isopreno. El peso molecular numérico medio del polímero gomoso usado en la presente invención es preferiblemente de 10.000 o mayor, más preferiblemente está en el intervalo de 20.000 a 1.000.000, aún más preferiblemente de 30.000 a 800.000.

Los ejemplos anteriores de resinas termoplásticas y polímeros gomosos pueden utilizarse de modo individual o en cualquier combinación. Con respecto a la combinación de diferentes polímeros como componente (II), no existen limitaciones concretas. Por ejemplo, como componente (II) es posible utilizar una pluralidad de diferentes resinas termoplásticas o una pluralidad de diferentes polímeros gomoso. Además, también es posible utilizar una resina termoplástica y un polímero gomoso en combinación.

En la presente invención también se proporciona una composición de polímeros que comprende:

del 1% al 99% en peso, preferiblemente del 2% al 90% en peso, más preferiblemente del 5% al 70% en peso, basado en el peso total de los componentes (I-1) y (II), de (I-1) el copolímero de bloques semimodificado (es decir, modificado de primer orden), y

del 99% al 1% en peso, preferiblemente del 98% al 10% en peso, más preferiblemente del 95% al 30% en peso, basado en el peso total de los componentes (I-1) y (II), de (II) al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en una resina termoplástica y un polímero gomoso, y

de 0,01 a 20 partes en peso, preferiblemente de 0,02 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 0,05 a 7 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del total de los componentes (I-1) y (II), de (III) un modificador de segundo orden que tiene un grupo funcional que es reactivo con el grupo funcional del grupo modificador de primer orden del copolímero de bloques semimodificado (I-1).

Cuando se emplea una resina termoplástica como componente (II), se recomienda que la proporción en peso del componente (I-1)/componente (II) esté en el intervalo de 2/98 a 90/10, preferiblemente de 5/95 a 60/40, más preferiblemente de 10/90 a 40/60.

En la composición de polímeros, se prefiere que la resina termoplástica como componente (II) sea una resina termoplástica que contiene un grupo funcional, y el polímero gomoso como componente (II) sea un polímero gomoso que contiene un grupo funcional. Además, cuando el componente (II) contiene un grupo funcional, se recomienda utilizar un modificador de segundo orden (III) que tenga un grupo funcional que sea reactivo con el grupo funcional del componente (I) y el grupo funcional del componente (II), o un modificador de segundo orden (III) que tenga un grupo funcional que sea reactivo con el grupo funcional del grupo modificador de primer orden del componente (I-1) y el grupo funcional del componente (II).

Los ejemplos específicos de resinas termoplásticas que contienen un grupo funcional incluyen una resina de poliéster; una resina de poliamida; una resina de policarbonato; una resina de poliuretano; un polímero que contiene en su cadena principal un enlace imida, tal como poliimida, poliaminobismaleimida (polibismaleimida), una resina de triazinbismaleimida o una resina de poliimida (por ejemplo, poliamidaimida o poliéter imida); una resina de polioximetileno, tal como un homopolímero de formaldehído o trioxano, o un copolímero de formaldehído o trioxano y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un aldehído distinto del formaldehído o el trioxano, un éter cíclico, un epóxido, un isocianato y un compuesto vinílico; una resina de polisulfona, tal como poliéter sulfona o polialilsulfona; una resina de poli(fenilén éter), tal como poli(2,6-dimetil-1,4-fenilén éter); una resina de poli(sulfuro de fenileno), tal como poli(sulfuro de fenileno) o poli(sulfuro de 4,4'-difenileno); una resina de polialilato que es un polímero de condensación producido a partir del bisfenol A y ácido ftálico; y una resina de policetona.

Otros ejemplos de resinas termoplásticas que contienen un grupo funcional incluyen un copolímero de un compuesto aromático de vinilo con al menos un monómero de vinilo (distinto del compuesto aromático de vinilo), tal como acetato de vinilo, ácido acrílico y su éster (por ejemplo, acrilato de metilo), acrilonitrilo y metacrilonitrilo; una resina de copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS); una resina de copolímeros de metacrilato/butadieno/estireno (MBS); un copolímero del etileno con un comonómero copolimerizable con etileno, que tiene un contenido en unidades monoméricas de etileno del 50% en peso o mayor (por ejemplo, un copolímero de etileno/acetato de vinilo o el producto de su hidrólisis); una resina de polietileno (por ejemplo, un ionómero de etileno/ácido acrílico); un copolímero del propileno con un comonómero copolimerizable con propileno, que tiene un contenido en unidades monoméricas de propileno del 50% en peso o mayor, tal como una resina de polipropileno (por ejemplo, un copolímero de propileno/acrilato de etilo); y una resina de poli(acetato de vinilo) que es un

copolímero de acetato de vinilo con un comonomero copolimerizable con acetato de vinilo, que tiene un contenido en unidades monoméricas de acetato de vinilo del 50% en peso o mayor, o el producto de su hidrólisis.

Otros ejemplos de resinas termoplásticas que contienen un grupo funcional incluyen un polímero del ácido acrílico o su éster o amida; un polímero del ácido metacrílico o su éster o amida; una resina de poliacrilato que es un copolímero de dicho monómero (met)acrílico con un comonomero copolimerizable con él y que tiene un contenido en unidades monoméricas acrílicas del 50% en peso o mayor; un polímero de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo; una resina de nitrilo que es un copolímero de (met)acrilonitrilo con un comonomero copolimerizable con (met)acrilonitrilo y que tiene un contenido en unidades monoméricas de (met)acrilonitrilo del 50% en peso o mayor; un polímero de tipo polioxibenzoílo, tal como un homopolímero o copolímero obtenido mediante la policondensación del ácido parahidroxibenzoico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, 4,4'-dihidroxidifenilo o sus derivados.

La resina de poliéster utilizada en la presente invención contiene en su molécula un enlace éster. Un ejemplo representativo de dicha resina de poliéster es un poliéster que tiene una estructura obtenida mediante la policondensación de un ácido dicarboxílico con un glicol, de modo específico una estructura obtenida sometiendo al menos a un miembro seleccionado del grupo que consiste en un ácido dicarboxílico, su éster inferior, su haluro de ácido y su anhídrido, a una policondensación con un glicol. Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos o ácidos dicarboxílicos alifáticos utilizados como materia prima para la resina de poliéster incluyen ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido adipico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido 1,9-nonandicarboxílico, ácido 1,10-decandicarboxílico, ácido 1,16-hexadecandicarboxílico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, p,p'-dicarboxidifenilo, ácido p-carboxifenoxiacético y ácido 2,6-naftalendicarboxílico. Estos ácidos dicarboxílicos pueden utilizarse de modo individual o en combinación. De éstos, se prefieren el ácido tereftálico y el ácido isoftálico, que pueden utilizarse en combinación. Con respecto al glicol (también denominado "diol") utilizado como la otra materia prima para la resina de poliéster, existen dos tipos de glicoles, a saber, glicoles alifáticos y glicoles aromáticos, tales como etilenglicol, 1,3-propandiol, 1,2-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,4-ciclohexandiol, 1,10-decandiol, neopentilglicol y p-xilenglicol. Estos glicoles (dioles) pueden utilizarse de modo individual o en combinación. De éstos, se prefieren el etilenglicol, el 1,3-propandiol y el 1,4-butandiol.

Como ejemplos de resinas de poliéster distintas de las mencionadas anteriormente, pueden mencionarse las polilactonas obtenidas mediante una polimerización de apertura del anillo de una lactona, tal como pivalolactona, β -propiolactona o ϵ -caprolactona. Estas resinas de poliéster pueden utilizarse de modo individual o en combinación.

Con respecto a los ejemplos de resinas de poliamida utilizadas en la presente invención, puede mencionarse un policondensado de un ácido dicarboxílico y una diamina, un policondensado de un ácido α -aminocarboxílico, y un producto de la polimerización de apertura del anillo de una lactama. Los ejemplos específicos de dichas resinas de poliamida incluyen nailon-4,6, nailon-6, nailon-6,6, nailon-6,10, nailon-11, nailon-12 y sus copolímeros (por ejemplo, un copolímero de nailon-6/nailon-6,6, y un copolímero de nailon-6/nailon-12). Se prefiere que estas resinas de poliamida tengan una temperatura de fusión en el intervalo de 150 °C a 270 °C. Cuando se desee una mejor procesabilidad de la composición de polímeros, se prefiere que la temperatura de fusión sea de 260 °C o menor. Las resinas de poliamida mencionadas anteriormente pueden utilizarse de modo individual o en combinación.

La resina de policarbonato utilizada en la presente invención es un polímero que puede obtenerse mediante una reacción entre un compuesto fenólico divalente o polivalente y un precursor de carbonato. Existe una diversidad de compuestos fenólicos divalentes; por ejemplo, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (denominado "bisfenol A"), bis(4-hidroxifenil)metano, 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano, bis(4-hidroxifenil)sulfona, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano y 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Los ejemplos preferidos de compuestos fenólicos divalentes incluyen bis(4-hidroxifenil)alcanos, en especial el bisfenol A. Estos compuestos fenólicos divalentes pueden utilizarse de modo individual o en combinación. Con respecto al precursor de carbonato, por ejemplo, puede mencionarse un haluro de carbonilo, un éster de carbonilo y un haloformiato. De modo más específico, el precursor de carbonato es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un fosgeno, un carbonato de difenilo y un haloformiato de un compuesto fenólico divalente.

El peso molecular medio de viscosidad de la resina de policarbonato utilizada en la presente invención es preferiblemente de 10.000 o mayor, desde el punto de vista de mejorar la resistencia y la termorresistencia de la composición de polímeros. Desde el punto de vista de mejorar la procesabilidad de la composición de polímeros, se prefiere que el peso molecular medio de viscosidad de la resina de policarbonato sea de 60.000 o menor, de forma más ventajosa de 12.000 a 45.000, de forma aún más ventajosa de 13.000 a 35.000. En la presente invención, el peso molecular medio de viscosidad (M) se calcula a partir del valor de viscosidad específica, medido con respecto a una disolución obtenida disolviendo 0,7 g de la resina de policarbonato en 100 ml de cloruro de metileno a 20 °C.

La resina de poliuretano utilizada en la presente invención se obtiene mediante una reacción de poliadición entre un diisocianato y un diol, y contiene, por ejemplo, un bloque de polímero (como segmento blando) que comprende un polioliol (es decir, un poliéster o un poliéter) y un bloque de polímero (como segmento duro) que comprende un diisocianato y un glicol. Los ejemplos de poliéster dioles utilizados como materia prima para la resina de poliuretano incluyen poli(adipato de 1,4-butileno), poli(adipato de 1,6-hexano) y policaprolactona. Por otra parte, los ejemplos de

poliéter dioles utilizados como materia prima para la resina de poliuretano incluyen polietilenglicol, polipropilenglicol y polioxitetrametilenglicol.

- 5 Los ejemplos de glicoles utilizados como materia prima para la resina de poliuretano incluyen etilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol y 1,6-hexandiol. Los ejemplos de isocianatos utilizados como materia prima para la resina de poliuretano incluyen diisocianatos aromáticos, diisocianatos alicíclicos y diisocianatos alifáticos, tales como diisocianato de tolieno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona.

El peso molecular medio ponderado de la resina de poliuretano utilizada en la presente invención está preferiblemente en el intervalo de 5.000 a 500.000, más preferiblemente de 10.000 a 300.000, desde el punto de vista de obtener una composición de polímeros que muestre excelentes propiedades mecánicas.

- 10 Con respecto a la resina de poli(fenilén éter) utilizada en la presente invención no existen limitaciones concretas, y puede utilizarse cualquier resina de poli(fenilén éter) convencional. Los ejemplos específicos de resinas de poli(fenilén éter) incluyen poli(2,6-dimetil-1,4-fenilén éter), poli(2-metil-6-etil-1,4-fenilén éter), poli(2,6-difenil-1,4-fenilén éter), poli(2-metil-6-fenil-1,4-fenilén éter), poli(2,6-dicloro-1,4-fenilén éter) y los productos de su modificación (por ejemplo, productos obtenidos mediante una modificación con anhídrido maleico). También se prefiere un copolímero de 2,6-dimetilfenol y un compuesto fenólico distinto de 2,6-dimetilfenol (por ejemplo, 2,3,6-trimetilfenol o 2-metil-6-butilfenol). De éstos, se prefieren especialmente el poli(2,6-dimetil-1,4-fenilén éter), un copolímero de 2,6-dimetilfenol y 2,3,6-trimetilfenol, y los productos de su modificación. Se recomienda que la resina de poli(fenilén éter) tenga una viscosidad reducida preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 0,70, más preferiblemente de 0,10 a 0,60, aún más preferiblemente de 0,15 a 0,60 (medida a 30 °C con respecto a una disolución 0,5 g/dl del poli(fenilén éter) en cloroformo). Desde el punto de vista de obtener una composición de polímeros que muestre una resistencia mecánica especialmente excelente, se recomienda utilizar un poli(fenilén éter) que tenga una viscosidad reducida en el intervalo de 0,30 a 0,60.

- 25 Con respecto a la resina de polioximetileno utilizada en la presente invención, por ejemplo puede mencionarse un homopolímero obtenido mediante la polimerización del formaldehído o el trioxano, y un copolímero formado principalmente por formaldehído o trioxano. El homopolímero como resina de polioximetileno se emplea en general en una forma modificada, en la que un grupo terminal del homopolímero se convierte en un grupo éster o un grupo éter, para con ello impartir una mejor resistencia térmica y química al homopolímero. Como ejemplo de copolímero mencionado anteriormente como resina de polioximetileno, puede mencionarse un copolímero de formaldehído o trioxano y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un aldehído distinto del formaldehído o del trioxano, un éter cíclico, un carbonato cíclico, un epóxido, un isocianato y un compuesto vinílico.

Si se desea, la composición de polímeros de la presente invención puede contener además cualquiera de los aditivos convencionales. No existen limitaciones concretas con respecto al tipo de aditivo, con la condición de que sea un aditivo que se utilice en general en combinación con una resina termoplástica o un polímero gomoso.

- 35 Los ejemplos de aditivos convencionales incluyen una carga inorgánica, tal como un hidróxido metálico, una carga inorgánica de tipo sílice, y un óxido metálico; y una carga orgánica. La cantidad de carga inorgánica o carga orgánica estará en general en el intervalo de 0,5 a 2.000 partes en peso, preferiblemente de 1 a 1.000 partes en peso, más preferiblemente de 3 a 500 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del componente (I) o del componente (I-1), desde el punto de vista de obtener un buen equilibrio entre el efecto de la carga añadida y la procesabilidad de la composición de polímeros.

- 40 Los hidróxidos metálicos utilizados como carga inorgánica son cargas inorgánicas de tipo hidrato, tales como hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de circonio, silicato de aluminio hidratado, silicato de magnesio hidratado, carbonato de magnesio básico, hidrotalcita, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, óxido de estaño hidratado y compuestos metálicos inorgánicos hidratados, tales como bórax. Otros ejemplos de hidróxidos metálicos incluyen una mezcla de dos o más hidróxidos metálicos diferentes, y una mezcla de un hidróxido metálico y una carga inorgánica distinta de un hidróxido metálico.

- 45 La carga inorgánica de tipo sílice utilizada como aditivo es una partícula sólida formada principalmente por SiO₂ o Si₃Al. Los ejemplos de cargas inorgánicas de tipo sílice incluyen sílice, arcilla, talco, caolín, mica, wollastonita, bentonita, montmorillonita, zeolita, tierra de diatomeas, sílice sintética, una esfera de vidrio, un balón de vidrio, un copo de vidrio y una sustancia inorgánica fibrosa, tal como fibra de vidrio. Otros ejemplos de cargas inorgánicas de tipo sílice incluyen una carga inorgánica de tipo sílice cuya superficie se haya hecho hidrófoba, una mezcla de dos o más cargas inorgánicas de tipo sílice diferentes, y una mezcla de una carga inorgánica de tipo sílice y una carga inorgánica no de tipo sílice. Los ejemplos específicos de sílices incluyen un carbono blanco producido mediante el proceso en seco, un carbono blanco producido mediante el proceso en húmedo, un carbono blanco de tipo silicato sintético, y la denominada sílice coloidal.

- 55 El óxido metálico utilizado como aditivo es una partícula sólida formada principalmente por M_xO_y (en el que M representa un átomo metálico, y cada uno de x e y representa independientemente un número entero de 1 a 6). Los ejemplos de óxidos metálicos incluyen alúmina, óxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de cinc y óxido de hierro.

Además, el óxido metálico puede ser una mezcla de dos o más óxidos metálicos diferentes, o puede utilizarse en forma de una mezcla de un óxido metálico y una carga inorgánica distinta de un óxido metálico.

Estas cargas inorgánicas pueden utilizarse de modo individual o en combinación. Otros ejemplos de cargas inorgánicas incluyen carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de bario, silicato de calcio, sulfato de calcio, sulfito de calcio, óxido de titanio, titanato de potasio, sulfato de bario, titanato de bario, óxido de cinc, amianto y lana de escoria.

Los ejemplos de cargas orgánicas incluyen un negro de carbono, un negro de acetileno y un negro de humo. Los ejemplos de negros de carbono incluyen negros de carbono de diversas calidades, tales como FT, SRF, FEF, HAF, ISAF y SAF. Se prefiere que el negro de carbono utilizado tenga una superficie específica (medida mediante el método de adsorción de nitrógeno) de 50 mg/g o mayor.

La carga inorgánica utilizada en la presente invención puede someterse a un tratamiento en su superficie antes del uso, utilizando un agente de tratamiento de superficies. Los ejemplos de agentes de tratamiento de superficies incluyen un ácido alifático, tal como ácido esteárico, ácido oleico o ácido palmítico, o su sal metálica; una parafina, una cera, una cera de polietileno o los productos de su modificación; un compuesto organometálico, tal como un organoborano o un organotitanato; y un agente de acoplamiento de silano.

Con respecto al agente de acoplamiento de silano, pueden emplearse los agentes de acoplamiento de silano que se usan en general para tratar una carga inorgánica, tal como sílice. Los ejemplos de agentes de acoplamiento de silano incluyen 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano, viniltrimetoxisilano y viniltriethoxisilano. En la presente invención, como ejemplo especialmente preferido de un agente de acoplamiento de silano se puede mencionar un compuesto que contiene un grupo silanol o un alcoxisilano, así como al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un grupo mercapto y un enlace polisulfuro que contiene dos o más átomos de azufre. Los ejemplos preferidos específicos de agentes de acoplamiento de silano incluyen 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, bis[3-(triethoxisilil)propil]tetrasulfuro, bis[3-(triethoxisilil)propil]disulfuro, bis[3-(triethoxisilil)propil]trisulfuro, bis[2-(triethoxisilil)etil]tetrasulfuro, 3-triethoxisililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoiltetrasulfuro, 3-trimethoxisililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoiltetrasulfuro, 3-triethoxisililpropilbenzotiazoltetrasulfuro, y 3-trimethoxisililpropilbenzotiazoltetrasulfuro.

Desde el punto de vista de obtener un efecto de refuerzo satisfactorio de la carga inorgánica añadida a la composición de polímeros, la cantidad de agente de acoplamiento de silano está en general en el intervalo del 0,1% al 20% en peso, preferiblemente del 0,5% al 18% en peso, más preferiblemente del 1% al 15% en peso, basado en el peso de la carga. El agente de acoplamiento de silano puede utilizarse en combinación con azufre o un peróxido inorgánico.

En la presente invención, para mejorar la procesabilidad de la composición de polímeros puede añadirse un agente de ablandamiento de la goma (VII) (en lo sucesivo denominado con frecuencia "componente (VII)"). Como agente de ablandamiento de la goma (VII), resulta adecuado utilizar un aceite mineral, o un agente de ablandamiento sintético de bajo peso molecular o líquido. Por ejemplo, se prefieren para su uso los siguientes agentes de ablandamiento: un agente de ablandamiento de la goma de tipo aceite mineral denominado "aceite de procesamiento" o "aceite extensor", que en general se utiliza para ablandar una goma, para aumentar el volumen de una goma, o para mejorar la procesabilidad de una goma; un polibuteno; un polibutadieno de bajo peso molecular; una parafina líquida; un aceite mineral; un polisiloxano orgánico; un aceite de ricino; y un aceite de linaza. El agente de ablandamiento puede añadirse al copolímero de bloques modificado de la presente invención justo después de su producción. Con respecto al tipo de agente de ablandamiento de la goma, desde el punto de vista de obtener una composición de polímeros que muestre menos decoloración, se prefiere utilizar un agente de ablandamiento de tipo nafteno y/o un agente de ablandamiento de tipo parafina. La cantidad de agente de ablandamiento de la goma utilizada en la composición de polímeros está en general en el intervalo de 0 a 200 partes en peso, preferiblemente de 0 a 100 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del componente (I) o del componente (I-1).

En la composición de polímeros de la presente invención también pueden utilizarse aditivos convencionales distintos de los mencionados anteriormente. Los ejemplos de otros aditivos convencionales incluyen los descritos en "Gomu Purasuchikku Haigou Yakuhin (Aditivos para gomas y plásticos)", publicado por Rubber Digest Co., Ltd., Japón (1968), tales como un antioxidante; un absorbente de ultravioleta; un estabilizante lumínico; un lubricante, tal como ácido esteárico, ácido behénico, estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de magnesio o etilenbisestearoamida; un agente de liberación del molde; una parafina; un plastificante; un pirorretardante; un agente antiestático; una carga de refuerzo, tal como una fibra orgánica, una fibra de carbono y un filamento metálico; y un pigmento o un agente colorante.

Con respecto al método para producir la composición de polímeros de la presente invención no existen limitaciones concretas, y puede emplearse cualquier método convencional. Por ejemplo, la composición de polímeros de la presente invención puede producirse mediante un método de amasado en estado fundido utilizando una máquina mezcladora convencional, tal como un mezclador Banbury, un extrusor de un solo huso, un extrusor de doble huso, un coamasador, o un extrusor de múltiples husos, o un método en el que los componentes para la composición se añaden a un disolvente, para obtener con ello una disolución o una dispersión de una mezcla de los componentes

en el disolvente, seguido de un calentamiento para eliminar el disolvente. Desde el punto de vista de la productividad de la composición y de un mezclado uniforme de los componentes de la composición, se prefiere utilizar el método de amasado en estado fundido utilizando un extrusor. Con respecto a la forma de la composición de polímeros, no existen limitaciones concretas y la composición puede estar en forma de un gránulo, una lámina, una hebra o un chip. Además, inmediatamente después del amasado en estado fundido, la composición fundida resultante puede formarse directamente en un artículo conformado.

En la producción de la composición de polímeros de la presente invención no existen limitaciones concretas con respecto al orden de mezclado de los componentes. Por ejemplo, el mezclado de los componentes puede realizarse mediante un método en el que todos los componentes se mezclan entre sí en el mismo momento, o mediante un método en el que algunos de los componentes primero se mezclan entre sí para obtener con ello una mezcla preliminar, seguido del mezclado del resto de los componentes en la mezcla preliminar. Se prefiere especialmente emplear un método en el que los componentes (I) y (II) se mezclen entre sí mediante un método de amasado en estado fundido, o un método en el que los componentes (I-1), (II) y (III) se mezclen entre sí mediante un método de amasado en estado fundido.

En la presente invención, la temperatura de amasado en estado fundido para producir la composición de polímeros puede elegirse según la temperatura de ablandamiento o la temperatura de fusión de la resina termoplástica o el polímero gomoso utilizado. Sin embargo, desde el punto de vista de obtener la viscosidad en estado fundido deseada de la resina termoplástica y para evitar el deterioro por calor del polímero gomoso, del componente (I) (es decir, el copolímero de bloques modificado de segundo orden), y del componente (I-1) (es decir, el copolímero de bloques modificado de primer orden) o el producto de su hidrogenación, en general se prefiere que la temperatura de amasado en estado fundido esté en el intervalo de 50 °C a 350 °C, de forma más ventajosa de 100 °C a 330 °C, de forma aún más ventajosa de 130 °C a 300 °C. Además, desde el punto de vista de mejorar el grado de mezclado (es decir, la dispersabilidad) de los componentes, de mejorar la productividad de la composición de polímeros, y de evitar el deterioro de los componentes, el tiempo de amasado en estado fundido (o el tiempo de residencia medio de los componentes en la máquina mezcladora utilizada para realizar el amasado en estado fundido) está preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 60 minutos, más preferiblemente de 0,5 a 30 minutos, aún más preferiblemente de 1 a 20 minutos.

Cada uno del copolímero de bloques modificado de segundo orden y la composición de polímeros de la presente invención, como tales o en combinación con diversos aditivos, puede darse la forma de un artículo conformado de utilidad práctica utilizando un método de moldeado convencional. Los ejemplos de métodos de moldeado convencionales incluyen un método de moldeado por extrusión, un método de moldeado por inyección, un método de moldeado por inyección bicolor, un método de moldeado de "sandwich", un método de moldeado por soplado, un método de moldeado por compresión, un método de moldeado al vacío, un método de moldeado rotacional, un método de moldeado de polvos de lodo, un método de moldeado de espuma, un método de moldeado de laminado y un método de moldeado por calandrado. Si se desea, el artículo conformado obtenido de este modo puede someterse a un procesamiento, tal como formación de espuma, pulverización, alargamiento, adhesión, imprimido, pintado y plaquetado. Empleando estos métodos de moldeado, el copolímero de bloques modificado de segundo orden y la composición de polímeros de la presente invención pueden formarse de modo individual en diversos artículos conformados, tales como una lámina, una película, artículos moldeados por inyección que tienen diversas morfologías, un artículo moldeado por soplado, un artículo fabricado mediante formación de presión de aire, un artículo moldeado al vacío, un artículo moldeado mediante extrusión, un artículo moldeado con espuma, un textil no tejido, un artículo conformado fibroso y un cuero sintético. Los artículos conformados obtenidos pueden utilizarse de modo ventajoso en diversos campos, tales como el campo de la materias prima para envasar alimentos; un material para un equipo médico; un material para electrodomésticos eléctricos y sus partes, dispositivos eléctricos y sus partes, partes de automóviles, partes industriales, artículos domésticos, juguetes, zapatos y adhesivos; y un modificador de asfalto.

A continuación se realizan explicaciones en detalle con respecto a diversas composiciones que contienen el copolímero de bloques modificado de primer orden o el copolímero de bloques modificado de segundo orden, así como un aditivo, y diversos usos de las composiciones.

Composición de polímeros piroretardante

Puede obtenerse una composición de polímeros piroretardante de la presente invención utilizando uno cualquiera de los siguientes métodos (i) a (iii):

(i) un método en el que el copolímero de bloques modificado (I) (es decir, el copolímero de bloques modificado de segundo orden) de la presente invención se mezcla con una carga inorgánica (VI) y un polímero olefínico;

(ii) un método en el que la composición de polímeros de la presente invención que comprende los componentes (I) y (II) se mezcla con una carga inorgánica (VI); y

(iii) un método en el que la composición de polímeros de la presente invención que comprende los componentes (I-1), (II) y (III) se mezcla con una carga inorgánica (VI).

En la composición de polímeros piroretardante de la presente invención, el grupo funcional del grupo que contiene un grupo funcional X¹ del copolímero de bloques modificado (es decir, el copolímero de bloques modificado de segundo orden) utilizado como componente, es reactivo con la resina termoplástica que contiene un grupo funcional y/o con el polímero gomoso que contiene un grupo funcional, así como la carga inorgánica (VI). Además, el copolímero de bloques modificado contiene un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno o un grupo carbonilo. Entre estos átomos y el grupo, y los grupos polares de la resina termoplástica y/o el polímero gomoso, y la carga inorgánica (VI), se producen de modo eficaz interacciones debidas a una afinidad física, tales como enlaces de hidrógeno, obteniendo con ello los efectos que la composición de polímeros piroretardante muestra de excelente piroretardancia y alta resistencia.

En la presente invención, desde el punto de vista de obtener una composición de polímeros piroretardante que tenga un excelente equilibrio entre piroretardancia, resistencia a la tracción en la rotura y alargamiento de tracción en la rotura, la carga inorgánica (VI) se emplea en general en una cantidad de 10 a 2.000 partes en peso, preferiblemente de 20 a 1.000 partes en peso, más preferiblemente de 25 a 500 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del componente (I) (es decir, el copolímero de bloques modificado de la presente invención), 100 partes en peso de la composición de polímeros de la presente invención que comprende los componentes (I) y (II), o 100 partes en peso de la composición de polímeros de la presente invención que comprende los componentes (I-1), (II) y (III).

Como carga inorgánica (VI), pueden utilizarse las cargas inorgánicas mencionadas anteriormente con respecto a la composición de polímeros.

Desde el punto de vista de mejorar la piroretardancia de la composición de polímeros piroretardante de la presente invención, se prefiere utilizar, como carga inorgánica (VI), cargas inorgánicas de tipo hidrato, tales como hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de circonio, silicato de aluminio hidratado, silicato de magnesio hidratado, carbonato de magnesio básico, hidrotalcita, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, óxido de estaño hidratado, y compuestos metálicos inorgánicos hidratados, tales como bórax. Entre éstos, se prefieren especialmente el hidróxido de magnesio y el hidróxido de aluminio. Estas cargas inorgánicas pueden utilizarse de modo individual o en combinación.

Para mejorar la piroretardancia, si se desea la composición de polímeros piroretardante de la presente invención puede contener también un piroretardante que contenga fósforo (por ejemplo, un piroretardante de polifosfato de amonio o un piroretardante de fosfato), un compuesto de silicona, un cristal de cuarzo, un auxiliar piroretardante (por ejemplo, un vidrio líquido o una fritada), y una fibra corta de nitruro de silicio para mejorar las propiedades antigoteo.

Los ejemplos de polímeros de olefina utilizados en la composición de polímeros piroretardante de la presente invención incluyen un homopolímero o un copolímero de α -olefinas lineales (por ejemplo, etileno, propileno, buten-1, penten-1, hexen-1, hepten-1 y octen-1); y α -olefinas ramificadas (por ejemplo, 4-metilpenten-1, 2-metilpropen-1, 2-metilpenten-1, 5-metilhexen-1, 4-metilhexen-1 y 4,4-dimetilpenten-1). Con respecto a la configuración molecular del copolímero producido a partir de las olefinas mencionadas anteriormente, no existen limitaciones concretas y el copolímero puede ser, por ejemplo, de cualquier tipo seleccionado del grupo que consiste en un copolímero aleatorio, un copolímero de bloques, un copolímero injertado y sus combinaciones. Los ejemplos específicos de polímeros de olefina incluyen polietileno; un copolímero de etileno con un comonomero copolimerizable con etileno, que tiene un contenido en unidades monoméricas de etileno del 50% en peso o mayor (por ejemplo, un copolímero de etileno/propileno, un copolímero de etileno/butileno, un copolímero de etileno/hexeno o un copolímero de etileno/octeno); una resina de polietileno, tal como polietileno clorado; polipropileno; un copolímero de propileno con un comonomero copolimerizable con propileno, que tiene un contenido en unidades monoméricas de propileno del 50% en peso o mayor (por ejemplo, un copolímero de etileno/propileno o un copolímero de propileno/acrilato de etilo); una resina de polipropileno, tal como polipropileno clorado; y polibuten-1.

Los ejemplos especialmente preferidos de polímeros de olefina incluyen polietileno, polipropileno, polibuten-1, un copolímero de propileno/etileno, un copolímero de propileno/buten-1, un copolímero de buten-1/etileno y un copolímero de propileno/etileno/buten-1.

Estos copolímeros de olefina pueden utilizarse de modo individual o en combinación.

En la presente invención, desde el punto de vista de obtener una composición de polímeros piroretardante que tenga un excelente equilibrio entre resistencia a la tracción y alargamiento de tracción, el polímero olefínico se emplea en general en una cantidad de 0 a 1.000 partes en peso, preferiblemente de 2 a 1.000 partes en peso, más preferiblemente de 5 a 800 partes en peso, aún más preferiblemente de 10 a 500 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del copolímero de bloques modificado (I) (es decir, el copolímero de bloques modificado de segundo orden) de la presente invención.

La composición de polímeros piroretardante de la presente invención no sólo muestra una excelente piroretardancia sino que tiene ventajas porque la composición de polímeros no genera gases tóxicos (por ejemplo, gases halogenados) incluso cuando está ardiendo, y porque la composición de polímeros muestra propiedades

mecánicas bien equilibradas. Por tanto, la composición de polímeros pirorretardante de la presente invención puede utilizarse de modo ventajoso como material de revestimiento para cables eléctricos (por ejemplo, cables internos para su uso en un equipo eléctrico, y un arnés de cables para su uso en un automóvil) o como material para un artículo industrial (por ejemplo, una cinta aislante).

5 Producto reticulado

Puede obtenerse un producto reticulado de la presente invención sometiendo el material reticulado (i) mencionado a continuación a un amasado en estado fundido en presencia de un agente vulcanizante:

10 (i) un material reticulado que comprende el componente (I) (es decir, el copolímero de bloques modificado de segundo orden de la presente invención) y el componente (II) (es decir, al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en una resina termoplástica y un polímero gomoso).

Además, el producto reticulado de la presente invención también puede obtenerse sometiendo la composición de polímeros (ii) mencionada a continuación a un amasado en estado fundido en presencia de un agente vulcanizante:

(ii) la composición de polímeros de la presente invención que comprende los componentes (I-1), (II) y (III).

15 En el producto reticulado de la presente invención, el grupo funcional del grupo que contiene un grupo funcional X¹ del copolímero de bloques modificado (es decir, el copolímero de bloques modificado de segundo orden) utilizado como componente, es reactivo con la resina termoplástica que contiene un grupo funcional y/o con el polímero gomoso que contiene un grupo funcional. Además, el copolímero de bloques modificado contiene un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno o un grupo carbonilo. Entre estos átomos y el grupo, y los grupos polares de la resina termoplástica y/o el polímero gomoso, se producen de modo eficaz interacciones debidas a una afinidad física, tales como enlaces de hidrógeno, obteniendo con ello una composición de polímeros que muestra excelentes propiedades con respecto a la resistencia mecánica y la resistencia a aceites.

20 En el material reticulado mencionado anteriormente, la proporción en peso del componente (I)/componente (II) en general está en el intervalo de 10/90 a 100/0, preferiblemente de 20/80 a 90/10, más preferiblemente de 30/70 a 80/20. El material reticulado puede comprender además el componente (III) en una cantidad de 0,01 a 20 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del componente (I).

25 Además, cuando la composición de polímeros de la presente invención que comprende los componentes (I-1), (II) y (III) se utiliza para producir el producto reticulado de la presente invención, la proporción en peso del componente (I-1)/componente (II) en la composición de polímeros está en general en el intervalo de 10/90 a 100/0, preferiblemente de 20/80 a 90/10, más preferiblemente de 30/70 a 80/20. El componente (III) se emplea en general en una cantidad de 0,01 a 20 partes en peso, preferiblemente de 0,01 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 0,05 a 7 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del total de componentes (I-1) y (II).

30 En la presente invención, el amasado en estado fundido del material reticulado (i) o la composición de polímeros (ii) mencionados anteriormente en presencia de un agente vulcanizante se realiza a una temperatura en la que el agente vulcanizante provoca una reacción de reticulación, para que se realice el mezclado de los componentes y la reacción de reticulación de modo simultáneo. Los detalles del método para realizar dicho amasado en estado fundido en presencia de un agente vulcanizante se describen en A.Y. Coran et al., Rub. Chem. and Technol., vol. 53, 141 (1980). El amasado en estado fundido en presencia de un agente vulcanizante se realiza utilizando un amasador cerrado, tal como un mezclador Banbury o un amasador presurizado, o un extrusor de un solo huso o de doble huso. El amasado en estado fundido se realiza en general de 130 °C a 300 °C, preferiblemente de 150 °C a 40 250 °C, durante 1 a 30 minutos. En el amasado en estado fundido, se emplea en general un peróxido orgánico o un agente reticulante de tipo resina fenólica como agente vulcanizante.

45 Con respecto al peróxido orgánico utilizado como agente vulcanizante, pueden mencionarse los peróxidos orgánicos convencionales descritos en "Gomu Purasuchikku Haigou Yakuhin (Aditivos para gomas y plásticos)", publicado por Rubber Digest Co., Ltd., Japón (1968). Entre éstos, se prefieren el peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexin-3, 1,3-bis(terc-butilperoxiisopropil)benceno, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, n-butil-4,4-bis(terc-butilperoxi)valerato, y peróxido de di-terc-butilo.

50 Además, cuando se emplea el peróxido orgánico mencionado anteriormente para la reticulación (vulcanización) para obtener el producto reticulado deseado, se prefiere utilizar, en combinación con el peróxido orgánico, agentes vulcanizantes auxiliares. Los ejemplos de agentes vulcanizantes auxiliares incluyen auxiliares para su uso en la reticulación de peróxido, tal como azufre, p-quinona dioxima, p,p'-dibenzoilquinona dioxima, N-metil-N-4-dinitrosoanilina, nitrosobenceno, difenilguanidina y trimetilolpropan-N,N'-m-fenilendimaleimida; divinilbenceno; cianurato de trialilo; monómeros de metracrilato multifuncionales, tales como dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetracrilato de polietilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano y metacrilato de alilo; y monómeros de vinilo multifuncionales, tales como butilato de vinilo y estearato de vinilo.

55

5 Cuando se realiza el amasado en estado fundido de los componentes para el producto reticulado en presencia de un agente vulcanizante, el agente vulcanizante se emplea en general en una cantidad de 0,01 a 15 partes en peso, preferiblemente de 0,04 a 10 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del componente (I) en el caso en que el componente (II) no se emplee, o con relación a 100 partes en peso de la composición de polímeros en el caso en que se emplee el componente (II).

10 Si se desea, el producto reticulado de la presente invención puede contener un aditivo, con la condición de que las propiedades del producto reticulado no se vean afectadas de modo adverso. Los ejemplos de aditivos incluyen un agente de ablandamiento, un estabilizante térmico, un agente antiestático, un estabilizante frente a la erosión, un antioxidante, una carga, un agente colorante y un lubricante. Cuando se emplea el aditivo, éste se incorpora en los componentes para el producto reticulado antes de realizar la reacción de reticulación.

El componente mencionado anteriormente (VII) (es decir, el agente de ablandamiento de la goma) puede utilizarse como agente de ablandamiento para controlar la dureza y la fluidez del producto reticulado. La cantidad de agente de ablandamiento está en general en el intervalo de 0 a 200 partes en peso, preferiblemente de 10 a 150 partes en peso, más preferiblemente de 20 a 100 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del componente (I) o (I-1).

15 Los ejemplos de cargas incluyen carbonato de calcio, talco, arcilla, silicato de calcio, carbonato de magnesio e hidróxido de magnesio. La cantidad de carga está en general en el intervalo de 0 a 200 partes en peso, preferiblemente de 10 a 150 partes en peso, más preferiblemente de 20 a 100 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del componente (I) o (I-1).

20 En la presente invención, se prefiere que la reticulación se realice de modo que el contenido en gel (exclusivo de los componentes inherentemente insolubles, tales como la carga inorgánica) es del 5% al 8% en peso, de modo más ventajoso del 10% al 70% en peso, de modo aún más ventajoso del 20% al 60% en peso, basado en el peso del producto reticulado. El contenido en gel se determina mediante el siguiente método. Una muestra (1 g) de un producto reticulado se somete a reflujo en un extractor de Soxhlet durante 10 horas utilizando xileno hervido. El residuo resultante se filtra a través de un tamiz de alambre de malla 80. Se mide el peso seco (g) de la materia insoluble que permanece sobre el filtro, y se calcula la proporción (porcentaje en peso) entre el peso seco obtenido y el peso de la muestra. La proporción obtenida se define como el contenido en gel del producto reticulado.

25 El producto reticulado de la presente invención es una composición que muestra excelentes propiedades con respecto, por ejemplo, a la resistencia mecánica y la resistencia a aceites, y que puede utilizarse de modo ventajoso en los diversos campos de aplicación mencionados anteriormente.

30 Composición adhesiva

Añadiendo un agente que imparte pegajosidad (en lo sucesivo denominado con frecuencia "componente (VIII)") al componente (I) (es decir, el copolímero de bloques modificado de segundo orden) o, como alternativa, a una mezcla del componente (I-1) (es decir, el copolímero de bloques modificado de primer orden) o un producto de su hidrogenación, y el componente (III) (es decir, el modificador de segundo orden), puede prepararse una composición adhesiva.

35 En la composición adhesiva de la presente invención, el grupo funcional del grupo que contiene un grupo funcional X¹ del copolímero de bloques modificado (es decir, el copolímero de bloques modificado de segundo orden) utilizado como componente, o el modificador de segundo orden (III) utilizado como componente, es reactivo con el agente que imparte pegajosidad que contiene un grupo funcional utilizado como componente. Además, el copolímero de bloques modificado o el producto de la reacción entre el copolímero de bloques semimodificado (es decir, el componente (I-1)) y el modificador de segundo orden (es decir, el componente (III)) contienen un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno o un grupo carbonilo. Entre estos átomos y el grupo, y los grupos polares del agente que imparte pegajosidad (VIII), se producen de modo eficaz interacciones debidas a una afinidad física, tales como enlaces de hidrógeno, obteniendo con ello una composición de polímeros que muestra un excelente equilibrio entre las propiedades adhesivas (por ejemplo, punto de ablandamiento, fuerza de adhesión y adhesión de cizallamiento).

40 En la producción de la composición adhesiva de la presente invención se emplea el componente (I) o (I-1) mencionado anteriormente. Se prefiere especialmente que el copolímero de bloques de base del componente (I) o (I-1) comprenda:

50 (a) del 20% al 90% en peso, de modo más ventajoso del 25% al 80% en peso de un copolímero de bloques que comprende, como esqueleto, un bloque de polímero (A) formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo, y un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, y

55 (b) del 80% al 10% en peso, de modo más ventajoso del 75% al 20% en peso de un copolímero de bloques que comprende, como esqueleto, al menos dos bloques de polímero (A) formados principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo, y al menos un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado.

5 Cuando el copolímero de bloques de base comprende los componentes (a) y (b) del copolímero de bloques de base mencionados anteriormente, la composición adhesiva muestra un excelente equilibrio entre adhesión de
 10 cizallamiento, fuerza de adhesión y viscosidad en estado fundido. Se prefiere que el peso molecular del componente (a) del copolímero de bloques de base (medido mediante una cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando una curva de calibración obtenida con respecto a muestras de poliestireno patrón disponibles en el mercado) sea de 30.000 a 150.000, de modo más ventajoso de 40.000 a 140.000, de modo aún más ventajoso de 50.000 a 130.000; y que el peso molecular del componente (b) del copolímero de bloques de base (medido mediante una cromatografía de permeación en gel (GPC) del mismo modo que el mencionado anteriormente) sea de 100.000 a 300.000, de modo más ventajoso de 120.000 a 280.000, de modo aún más ventajoso de 140.000 a 260.000. Ambas preferencias se toman desde el punto de vista de obtener una composición adhesiva que muestre un excelente equilibrio entre adhesión de cizallamiento, fuerza de adhesión y viscosidad en estado fundido.

15 Con respecto al componente (VIII) (es decir, el agente que imparte pegajosidad) utilizado para producir la composición adhesiva de la presente invención, no existen limitaciones concretas y es posible utilizar cualquier resina que imparte pegajosidad convencional, tal como una resina de terpeno de tipo colofonia, una resina de terpeno de tipo colofonia hidrogenada, una resina de cumarona, una resina fenólica, una resina de terpeno/fenol, una resina de hidrocarburo aromático y una resina de hidrocarburo alifático. Estos agentes que imparten pegajosidad pueden utilizarse de modo individual o en combinación. Los ejemplos específicos de agentes que imparten pegajosidad incluyen los descritos en el texto mencionado anteriormente "Gomu Purasuchikku Haigou Yaku hin (Aditivos para gomas y plásticos)", publicado por Rubber Digest Co., Ltd., Japón (1968). La cantidad de agente que imparte pegajosidad es en general de 20 a 400 partes en peso, preferiblemente de 50 a 350 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del componente (I) o (I-1), desde el punto de vista de obtener una composición adhesiva que muestre un excelente equilibrio entre fuerza de adhesión y adhesión de cizallamiento.

25 La composición adhesiva de la presente invención puede contener el componente (VII) mencionado anteriormente (es decir, el agente de ablandamiento de la goma) como agente de ablandamiento. La adición de un agente de ablandamiento a la composición adhesiva resulta ventajoso porque la viscosidad de la composición adhesiva se reduce, de modo que mejora la procesabilidad y la pegajosidad de la composición adhesiva. La cantidad de agente de ablandamiento es preferiblemente de 0 a 200 partes en peso, más preferiblemente de 0 a 100 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del componente (I) o (I-1), desde el punto de vista de obtener una composición adhesiva que muestre un excelente equilibrio entre fuerza de adhesión y adhesión de cizallamiento.

30 Además, si se desea, la composición adhesiva puede contener un estabilizante, tal como un antioxidante, un estabilizante lumínico o un absorbente de luz ultravioleta, cada uno de los cuales se describe en el texto mencionado anteriormente "Gomu Purasuchikku Haigou Yaku hin (Aditivos para gomas y plásticos)", publicado por Rubber Digest Co., Ltd., Japón (1968). Además, si se desea, la composición adhesiva puede contener al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en ceras (tales como cera de parafina, una cera microcristalina, y una cera de polietileno de bajo peso molecular); resinas termoplásticas (tales como resinas termoplásticas de poliolefina (por ejemplo, poliolefina amorfa y un copolímero de etileno/acrilato de etilo) y resinas termoplásticas aromáticas de vinilo de bajo peso molecular); gomas naturales; gomas sintéticas, tales como una goma de poliisopreno, una goma de polibutadieno, una goma de estireno/butadieno, una goma de etileno/propileno, una goma de cloropreno, una goma acrílica, una goma de isopreno/isobutileno, una goma de polipentenámero, un copolímero de bloques de estireno/butadieno o de estireno/isopreno distinto del copolímero de bloques semimodificado utilizado en la presente invención o del copolímero de bloques modificado de la presente invención.

45 Con respecto al método para producir la composición adhesiva, la composición adhesiva puede producirse mediante un método en el que los componentes mencionados anteriormente para la composición adhesiva se mezclan de modo uniforme utilizando un mezclador convencional o un amasador mientras se calienta, en general a una temperatura de 150 °C a 210 °C.

50 La composición adhesiva de la presente invención tiene una mejor temperatura de ablandamiento y muestra un excelente equilibrio entre las propiedades de adhesión (por ejemplo, fuerza de adhesión y adhesión de cizallamiento). En virtud de estas excelentes propiedades, la composición adhesiva puede utilizarse de modo ventajoso como material para una cinta y una etiqueta adhesivas, una lámina piezosensible, una película piezosensible; un adhesivo trasero para fijar un artículo conformado de plástico de peso ligero, un adhesivo trasero para fijar una moqueta o azulejo. En especial la composición adhesiva puede utilizarse de modo ventajoso como material para una cinta y una etiqueta adhesivas.

Película adhesiva para proteger una superficie (en lo sucesivo denominada "película adhesiva de protección de superficies")

55 Puede obtenerse una película adhesiva de protección de superficies de la presente invención formando una capa adhesiva sobre una película de resina, en la que la capa adhesiva comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste en una composición adhesiva que comprende los componentes (I) y (VIII) y una composición adhesiva que comprende los componentes (I-1), (III) y (VIII). En la capa adhesiva de la película adhesiva de protección de superficies de la presente invención, el grupo funcional del grupo que contiene un grupo funcional X¹ del copolímero de bloques modificado (es decir, el copolímero de bloques modificado de segundo orden) utilizado como
 60

componente, es reactivo con el agente que imparte pegajosidad que contiene un grupo funcional (es decir, el componente (VIII)). Además, el copolímero de bloques modificado contiene un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno o un grupo carbonilo. Entre estos átomos y el grupo, y los grupos polares del agente que imparte pegajosidad, se producen de modo eficaz interacciones debidas a una afinidad física, tales como enlaces de hidrógeno, obteniendo con ello una película adhesiva de protección de superficies que muestra unas excelentes propiedades con respecto a la fuerza de anclaje.

En la presente invención, la capa adhesiva de la película adhesiva de protección de superficies en general tiene un espesor de 200 μm o menor, preferiblemente de 5 a 50 μm . Por otra parte, la película de resina de la película adhesiva de protección de superficies en general tiene un espesor de 300 μm o menor, preferiblemente de 10 a 100 μm .

En la película adhesiva de protección de superficies de la presente invención, el componente (VIII) (es decir, el agente que imparte pegajosidad) como componente de la capa adhesiva se emplea en general en una cantidad de 3 a 200 partes en peso, preferiblemente de 5 a 150 partes en peso, más preferiblemente de 10 a 120 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del componente (I) o (I-1), desde el punto de vista de obtener una película adhesiva de protección de superficies que muestre un buen equilibrio entre las propiedades de adhesión (por ejemplo, la fuerza de adhesión, la fuerza de adhesión después de que dejar la película adherida a la superficie durante largo tiempo, y una menor aparición de restos de pegamento sobre la superficie después de despegar la película adherida de ella). Por otra parte, el componente (III) se emplea en una cantidad de 0,01 a 20 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del componente (I-1).

Con respecto al material de la película de resina utilizado para producir la película adhesiva de protección de superficies de la presente invención, puede utilizarse una resina no polar o una resina polar. Los ejemplos de resinas no polares incluyen una resina de poliestireno y una resina de poliolefina. Como ejemplos de resinas de poliestireno puede mencionarse el poliestireno, un copolímero de bloques de estireno y un compuesto de dieno conjugado, un homopolímero de los compuestos aromáticos de vinilo mencionados anteriormente, un copolímero de los compuestos aromáticos de vinilo mencionados anteriormente y al menos un monómero de vinilo distinto de los compuestos aromáticos de vinilo (por ejemplo, etileno, propileno, butileno, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno); una resina de estireno modificada con goma (HIPS); una resina de copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS); y una resina de copolímeros de metacrilato/butadieno/estireno (MBS). Con respecto a la resina de poliolefina utilizada como resina no polar para la película de resina, la resina de poliolefina puede contener un elastómero de olefina termoplástico, tal como una goma copolimérica producida a partir de dos o más monómeros de α -olefina, o una goma copolimérica producida a partir de un monómero de α -olefina y un monómero distinto del monómero de α -olefina. Los ejemplos de dichas gomas copoliméricas incluyen una goma de copolímeros de etileno/propileno (EPR), una goma de copolímeros de etileno/buteno (EBR), una goma de copolímeros de etileno/octeno, y una goma de copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM).

Por otra parte, como ejemplo de resina polar que se utiliza para la película de resina de la película adhesiva de protección de superficies de la presente invención, pueden mencionarse las resinas termoplásticas que contienen un grupo funcional mencionadas anteriormente.

Entre estas resinas no polares y polares utilizadas como película de resina para producir la película adhesiva de protección de superficies de la presente invención, se prefiere una resina que puede utilizarse para producir una película de resina empleando un método de moldeado mediante extrusión en estado fundido. Los ejemplos preferidos de dichas resinas incluyen polietileno, un homopolímero o un copolímero de bloques de propileno; una resina de poliéster, tal como poli(tereftalato de etileno) o poli(tereftalato de butileno); una resina de poliamida; y un copolímero de etileno/acetato de vinilo o sus hidrolizados, desde el punto de obtener, por ejemplo, una alta actuación a un bajo coste.

Con respecto al método para producir la película adhesiva de protección de superficies de la presente invención puede emplearse, por ejemplo, el siguiente método.

Utilizando un equipo de coextrusión en estado fundido, la composición adhesiva (para producir la capa adhesiva) y la resina termoplástica (para producir la película de resina) se amasan en estado fundido simultánea e individualmente para formar dos fluidos separados, a saber, un fluido formador de la capa adhesiva y un fluido formador de la película de resina, y se hace que los dos fluidos obtenidos se junten entre sí en un troquel para formar un único fluido que comprende dos capas en el troquel. Después se extrusiona el único fluido a través del troquel, para obtener con ello una película de material compuesto laminado que comprende una capa adhesiva y una capa de película de resina termoplástica. Por tanto, se obtiene una película adhesiva de protección de superficies. Como alternativa, la película adhesiva de protección de superficies de la presente invención también puede producirse simplemente, por ejemplo, mediante un método en el que la composición adhesiva se aplica a la superficie de una película de resina, para formar con ello una película adhesiva.

La película adhesiva de protección de superficies de la presente invención muestra una excelente fuerza de anclaje (es decir, la fuerza de adhesión entre la capa adhesiva y la película de resina). Por tanto, la película adhesiva de protección de superficies de la presente invención resulta ventajosa, por ejemplo, porque incluso cuando la película

adhesiva de protección de superficies está adherida sobre la superficie de una placa metálica, y la placa metálica que porta la película se trabaja o se deja en reposo durante largo tiempo, y después se despega la película de la placa metálica, en gran medida no aparecen restos de pegamento sobre la placa metálica.

Composición de asfalto

5 Añadiendo un asfalto (en lo sucesivo denominado con frecuencia "componente (IX)") al componente (I) (es decir, el copolímero de bloques modificado de segundo orden) o, como alternativa, mezclando los componentes (I-1), (III) y (IX) entre sí, puede prepararse una composición de asfalto de la presente invención. En la composición de asfalto de la presente invención, el grupo funcional del grupo que contiene un grupo funcional X¹ del copolímero de bloques modificado (es decir, el copolímero de bloques modificado de segundo orden) utilizado como componente, o el
10 modificador de segundo orden (III) utilizado como componente, es reactivo con el grupo funcional del asfalto (es decir, el componente (IX)). Además, el copolímero de bloques modificado o el producto de la reacción entre el copolímero de bloques semimodificado (es decir, el componente (I-1)) y el modificador de segundo orden (es decir, el componente (III)) contienen un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno o un grupo carbonilo. Entre estos átomos y el grupo, y los grupos polares del asfalto, se producen de modo eficaz interacciones debidas a una afinidad física, tales como enlaces de hidrógeno, obteniendo con ello una composición de asfalto que muestra excelentes propiedades con respecto, por ejemplo, a la temperatura de ablandamiento, la ductilidad, las propiedades flexurales, propiedades de captación de agregados y la estabilidad durante la conservación a altas temperaturas.

En la producción de la composición de asfalto de la presente invención se emplea el componente (I) o el componente (I-1). Se prefiere especialmente que el copolímero de bloques de base del componente (I) o (I-1) comprenda:
20

- (a) del 20% al 90% en peso, de modo más ventajoso del 25% al 80% en peso de un copolímero de bloques que comprende, como esqueleto, un bloque de polímero (A) formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo, y un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, y
- 25 (b) del 80% al 10% en peso, de modo más ventajoso del 75% al 20% en peso de un copolímero de bloques que comprende, como esqueleto, al menos dos bloques de polímero (A) formados principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo, y al menos un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado.

30 Cuando el copolímero de bloques de base comprende los componentes (a) y (b) del copolímero de bloques de base mencionados anteriormente, la composición de asfalto muestra un excelente equilibrio entre la temperatura de ablandamiento y la propiedad antiseparación de fases. Se prefiere que el peso molecular del componente (a) del copolímero de bloques de base (medido mediante una cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando una curva de calibración obtenida con respecto a muestras de poliestireno patrón disponibles en el mercado) sea de 30.000 a 150.000, de modo más ventajoso de 40.000 a 140.000, de modo aún más ventajoso de 50.000 a 130.000; y que el peso molecular del componente (b) del copolímero de bloques de base (medido mediante una cromatografía de permeación en gel (GPC) del mismo modo que el mencionado anteriormente) sea de 100.000 a 300.000, de modo más ventajoso de 120.000 a 280.000, de modo aún más ventajoso de 140.000 a 260.000, ambos desde el punto de vista de obtener una composición de asfalto que muestre un excelente equilibrio entre la temperatura de ablandamiento y la propiedad antiseparación de fases.

40 Los ejemplos de asfaltos (es decir, el componente (IX)) para su uso en la composición de asfalto de la presente invención incluyen un asfalto de petróleo (es decir, un asfalto como subproducto de la refinería de petróleo), un asfalto natural y sus mezclas con petróleo. Cada uno de los asfaltos mencionados anteriormente contiene betún como componente principal. Los ejemplos específicos de asfaltos incluyen un asfalto puro, un asfalto semisoplado, un asfalto soplado, alquitrán, breá, un asfalto reducido (es decir, una mezcla de asfalto con aceite), y una emulsión asfáltica. Estos asfaltos puede utilizarse de modo individual o en combinación. En la presente invención, como
45 asfalto preferido, puede mencionarse un asfalto puro que tenga una proporción de penetración de 30 a 300, preferiblemente de 40 a 200, más preferiblemente de 45 a 150, en el que la proporción de penetración del asfalto se mide según JIS-K 2207. La cantidad de componente (I) o (I-1) contenida en la composición de asfalto de la presente invención es en general de 0,5 a 50 partes en peso, preferiblemente de 1 a 30 partes en peso, más preferiblemente de 3 a 20 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del componente (IX) (es decir, el asfalto) contenido en la composición de asfalto.

50 Cuando la composición de asfalto de la presente invención comprende los componentes (I-1), (IX) y (III), el componente (III) en general se utiliza en una cantidad de 0,01 a 5 partes en peso, preferiblemente de 0,05 a 5 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 a 5 partes en peso, aún más preferiblemente de 0,2 a 3 partes en peso, aún más preferiblemente de 0,5 a 2 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del componente (IX) (es decir, el asfalto). Por otra parte, la composición de asfalto de la presente invención que comprende los componentes (I) y (IX) puede comprender además de 0,1 a 5 partes en peso del componente (III), con relación a 100 partes en peso del componente (IX).

Si se desea, la composición de asfalto de la presente invención puede contener un componente que contiene azufre (en lo sucesivo denominado con frecuencia "componente (X)"). Como componente (X) puede utilizarse, por ejemplo, un azufre en polvo, un azufre precipitado, un azufre coloidal, un azufre con la superficie tratada, un azufre insoluble y un azufre inerte. Otros ejemplos del componente (X) incluyen un compuesto que contiene azufre, tal como cloruro de azufre, dióxido de azufre, disulfuro de morfolina, un disulfuro de alquilfenol, y un polisulfuro de alto peso molecular. Además, el componente (X) puede utilizarse en combinación con una cantidad apropiada de un acelerante de la reticulación. Como acelerante de la reticulación puede utilizarse un acelerante de tipo sulfenamida, un acelerante de tipo guanidina, un acelerante de tipo tiuramo, un acelerante de tipo aldehído-amina, un acelerante de tipo aldehído-amoniaco, un acelerante de tipo tiazol, un acelerante de tipo tiourea, un acelerante de tipo ditiocarbamato, y un acelerante de tipo xantato. Los ejemplos específicos de dichos acelerantes reticulantes incluyen difenilguanidina, condensado de n-butil aldehído-anilo, una hexametilentetraamina, 2-mercaptobenzotiazol, N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida, tiocarbanilida, monosulfuro de tetrametiltiuramo, ditiocarbamato de dimetilo sodio, y xantogenato de isopropilo cinc. El contenido en azufre del componente (X) está en general en el intervalo de 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente de 0,05 a 5 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 a 2 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del componente (IX). Cuando se emplea un acelerante reticulante, la cantidad de acelerante reticulante en general está en el intervalo de 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente de 0,05 a 5 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 a 2 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del componente (IX) (es decir, un asfalto).

La composición de asfalto de la presente invención puede contener un agente de acoplamiento de silano. Como agente de acoplamiento de silano pueden utilizarse los agentes de acoplamiento de silano mencionados anteriormente en conexión con la composición de polímeros. El agente de acoplamiento de silano se emplea en general en una cantidad de 0,01 a 20 partes en peso, preferiblemente de 0,05 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 a 5 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del componente (IX).

Desde el punto de vista de obtener una composición de asfalto que muestre excelentes propiedades de captación de agregados, la composición de asfalto de la presente invención puede contener un tensioactivo, tal como un tensioactivo aniónico, un tensioactivo catiónico y un tensioactivo no iónico. Los ejemplos específicos de tensioactivos incluyen un ácido graso superior y su sal metálica, un compuesto de monoamina, un compuesto de diamina, un compuesto de poliamina y un co-oligómero de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno). Otros ejemplos de tensioactivos incluyen un compuesto de fosfato orgánico ácido; una mezcla de un compuesto de fosfato orgánico ácido y un compuesto de fosfato inorgánico; un ácido carboxílico polivalente o su anhídrido; un fosfato alifático; un éster de ácido fosfórico con un alcohol superior (por ejemplo, fosfato de estearilo); una mezcla de un alcohol superior y un alcohol fosforilado; ácido gálico o sus derivados; ácidos grasos derivados de un aceite de bogol, o sus derivados; un condensado de polialquilenpoliamina y un ácido graso; un compuesto epoxídico líquido; un polietileno modificado con injerto obtenido injertando anhídrido maleico en polietileno; un polipropileno modificado con injerto obtenido injertando anhídrido maleico en polipropileno; un SBS (copolímero de bloques de estireno/butadieno) modificado con injerto obtenido injertando anhídrido maleico en SBS; un SEBS (copolímero de bloques de estireno/etileno/butileno) modificado con injerto obtenido injertando anhídrido maleico en SEBS; y un SEPS (copolímero de bloques de estireno/etileno/propileno) modificado con injerto obtenido injertando anhídrido maleico en SEPS.

Si se desea, la composición de asfalto de la presente invención puede contener cualquiera de los aditivos convencionales. No existe limitación con respecto al tipo de aditivo con la condición de que sea un aditivo que se emplee en general en combinación con una resina termoplástica o un copolímero gomoso. Los ejemplos de aditivos convencionales incluyen el componente (VI) (es decir, la carga inorgánica), una carga inorgánica distinta del componente (VI), una carga orgánica, un agente de acoplamiento de silano, el componente (VIII) (es decir, el agente de ablandamiento de la goma), el componente (VIII) (es decir, el agente que imparte pegajosidad), un estabilizante (por ejemplo, un antioxidante), un agente vulcanizante (por ejemplo, un peróxido orgánico o un agente reticulante de resina de fenol), un auxiliar para su uso en la reticulación del peróxido, un monómero de vinilo polifuncional, y diversos otros aditivos tal como se mencionó anteriormente. Si se desea, el componente (II) puede utilizarse como aditivo.

La composición de asfalto de la presente invención muestra excelentes propiedades con respecto, por ejemplo, a la temperatura de ablandamiento, ductilidad, propiedades flexurales, propiedades de captación de agregados y estabilidad durante la conservación a altas temperaturas. Por tanto, la composición de asfalto puede utilizarse de modo ventajoso en una amplia diversidad de campos, tales como el campo de materiales utilizados en el pavimentado de carreteras, materiales para láminas impermeables, materiales para láminas de insonorización, y materiales para techados.

En virtud de sus excelentes propiedades con respecto a la estabilidad durante la conservación a altas temperaturas, ductilidad, propiedades flexurales a bajas temperaturas, y propiedades de captación de agregados, la composición de asfalto de la presente invención puede utilizarse de modo ventajoso como ligante para un pavimento de drenaje para diversas carreteras, por ejemplo, una carretera que tenga un tráfico intenso, una autopista, y un segmento de una carretera en el que la carga de tráfico tiende a concentrarse (por ejemplo, una intersección o una carretera en curva).

El pavimento de drenaje de la presente invención comprende una carretera y, formada sobre ella, una capa de pavimento de drenaje que tiene una pluralidad de huecos para el drenaje, en la que la capa de pavimento de drenaje está formada por una pluralidad de agregados y un ligante, en la que el ligante comprende la composición de asfalto de la presente invención.

- 5 Cuando la composición de asfalto de la presente invención se emplea como ligante para un pavimento de drenaje, el pavimento de drenaje obtenido muestra excelentes propiedades con respecto, por ejemplo, a la resistencia a la formación de baches, permeabilidad al agua, propiedades de reducción del ruido del tráfico y propiedades a bajas temperaturas (por ejemplo, resistencia al agrietamiento a bajas temperaturas).

10 En general, un pavimento de asfalto se forma mediante el siguiente método. A una mezcla de un agregado grueso (por ejemplo, piedra triturada) y un agregado fino (por ejemplo, arena, arena triturada o polvo de piedra), en la que la mezcla tiene un intervalo de distribución de tamaño de partícula adecuado, se le añade un ligante que se ha calentado (en general a una temperatura de 150 °C a 210 °C). para obtener con ello una mezcla de asfalto (en la que la cantidad de ligante es del 5,3% al 6,5%, preferiblemente del 5,5% al 6%). La mezcla de asfalto resultante se extiende sobre una carretera, y la capa de mezcla de asfalto resultante sobre la carretera se alisa con un rodillo para
15 obtener con ello un pavimento de asfalto.

El pavimento de drenaje de la presente invención se forma mediante el siguiente método. A una mezcla de un agregado grueso (por ejemplo, piedra triturada) y un agregado fino (por ejemplo, arena, arena triturada o polvo de piedra), en la que la mezcla tiene un intervalo de distribución de tamaño de partícula adecuado, se le añade una
20 composición de asfalto de la presente invención como ligante, habiéndose calentado el ligante (en general a una temperatura de 150 °C a 210 °C). para obtener con ello una mezcla de asfalto (en la que la cantidad de ligante es del 4,5% al 5,5%, preferiblemente del 4,7% al 5,3%). La mezcla de asfalto obtenida (que contiene la composición de asfalto de la presente invención) se extiende sobre una carretera, y la capa de mezcla de asfalto resultante sobre la
25 carretera se alisa con un rodillo para obtener con ello el pavimento de drenaje de la presente invención. La capa de pavimento de drenaje del pavimento de drenaje de la presente invención tiene un número extremadamente grande de huecos intercomunicantes para el drenaje, comparado con el número de huecos en la capa de pavimento del pavimento convencional producido utilizando una mezcla de asfalto convencional. En virtud de esta propiedad, el
30 pavimento de drenaje de la presente invención muestra excelentes funciones, por ejemplo, un drenaje para evitar la aparición de balsas de agua de lluvia, la capacidad de asegurar una conducción segura evitando que se forme una capa delgada y continua de agua cuando llueve sobre la carretera, y la capacidad para reducir el ruido del tráfico (por ejemplo, el ruido del tubo de escape o el ruido provocado por el contacto entre los neumáticos en rotación y la superficie de la carretera). Con respecto a la proporción de huecos de la capa de pavimento de drenaje del pavimento de drenaje de la presente invención, puede obtenerse una proporción de huecos deseada controlando el tamaño (es decir, el diámetro de las partículas) de los agregados y la proporción de mezcla de los agregados y el asfalto. Se prefiere que la capa de pavimento de drenaje formada utilizando la composición de asfalto de la presente
35 invención tenga una proporción de huecos del 5% al 35%, de modo más ventajoso del 10% al 30%, de modo aún más ventajoso del 12% al 28%.

La proporción de huecos de la capa de pavimento de drenaje se define mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Proporción de huecos (\%)} = \frac{V_v}{V} \times 100 = \left[1 - \frac{\rho_m}{D} \right] \times 100$$

en la que:

- 40 ρ_m representa la densidad (g/cm^3) de la mezcla de asfalto,
 V representa el volumen (cm^3) de la mezcla de asfalto,
 V_v representa el volumen de huecos (cm^3) de la mezcla de asfalto, y
 D representa la densidad máxima teórica (g/cm^3) de la mezcla de asfalto.

Mejor modo de realizar la invención

- 45 A continuación se describirá la presente invención con más detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, que no deben considerarse limitantes del alcance de la presente invención.

1. Características de un copolímero de bloques o de un copolímero de bloques hidrogenado

(1) Contenido en estireno:

- 50 La intensidad de absorción de un copolímero de bloques a 262 nm se midió utilizando un espectrofotómetro de ultravioleta (nombre comercial: UV200, fabricado y comercializado por Hitachi, Ltd., Japón), y a partir de ésta se calculó el contenido en estireno.

(2) Proporción del bloque de estireno:

Una cantidad predeterminada (de 30 a 50 mg) de un copolímero de bloques se pesó de modo preciso y se añadió a aproximadamente 10 ml de cloroformo. A esto se le añadió tetróxido de osmio (como catalizador) e hidroxiperóxido de butilo terciario (como oxidante) para obtener una mezcla. La mezcla obtenida se hirvió a 100 °C durante 20 minutos para realizar una degradación oxidativa del copolímero de bloques, obteniendo con ello una mezcla de reacción. A la mezcla de reacción obtenida se le añadió metanol en una cantidad de 200 ml para precipitar un poliestireno, obteniendo con ello un precipitado. El precipitado obtenido se filtró utilizando 11G4 (fabricado y comercializado por SHIBATA SCIENTIFIC TECHNOLOGY LTD., Japón) para obtener un residuo de la filtración formado por poliestireno. El poliestireno obtenido como residuo de la filtración se pesó, y se calculó la proporción del bloque de estireno a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{Proporción del bloque de estireno (\% en peso)} = \left(\frac{\text{peso del residuo de la filtración}}{\text{peso de las unidades monoméricas de estireno en la cantidad predeterminada mencionada anteriormente del copolímero de bloques}} \right) \times 100$$

(3) Contenido en enlaces vinílicos y proporción de hidrogenación:

El contenido en enlaces vinílicos y la proporción de hidrogenación se midieron mediante un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN) (nombre comercial: DPX-400, fabricado y comercializado por BRUKER, Alemania).

(4) Peso molecular medio ponderado:

El peso molecular medio ponderado se midió mediante una cromatografía de permeación en gel (GPC) (aparato de GPC: LC10, columna: Shimpac GPC805 + GPC804 + GPC804 + GPC803; el aparato y la columna están fabricados y comercializados por Shimadzu Corporation, Japón) bajo condiciones en las que se emplea el tetrahidrofurano como disolvente y una temperatura de columna de 35 °C. El peso molecular medio ponderado se determinó a partir de un cromatograma de GPC que muestra el pico del peso molecular, utilizando una curva de calibración obtenida con respecto a muestras de poliestireno patrón monodispersas disponibles en el mercado.

(5) Proporción de fracciones de copolímeros de bloques no modificados en un copolímero de bloques modificado:

Se preparó una disolución de muestra mezclando 20 ml de tetrahidrofurano, 10 mg de un copolímero de bloques modificado y 10 mg de un patrón interno de poliestireno de bajo peso molecular que tiene un peso molecular medio ponderado de 8.000. La disolución de muestra se sometió a una cromatografía de permeación en gel (GPC) de la misma manera que en el punto (4) anterior, para obtener con ello un cromatograma. A partir del cromatograma se determinó la proporción (a) del área del pico del copolímero de bloques modificado al área del pico del patrón interno de poliestireno. Por otra parte, la misma disolución de muestra mencionada anteriormente se sometió a una cromatografía de permeación en gel (GPC) de la misma manera que en el punto (4) anterior, excepto que se utilizó el aparato de GPC Zorbax (fabricado y comercializado por DuPont, EEUU) y una columna cargada con un gel de sílice. El gel de sílice adsorbe las fracciones del copolímero de bloques modificado pero no adsorbe las fracciones del copolímero de bloques no modificado. A partir del cromatograma resultante se determinó la proporción (b) del área del pico del copolímero de bloques (es decir, las fracciones del copolímero de bloques no modificado) al área del pico del patrón interno de poliestireno. Por tanto, la proporción (a) refleja el área del pico total atribuida a las fracciones del copolímero de bloques no modificado y a las fracciones del copolímero de bloques modificado, y la proporción (b) refleja el área del pico atribuida sólo a las fracciones del copolímero de bloques no modificado. Por tanto, a partir de la proporción (a) y de la proporción (b) se obtiene la proporción de las fracciones del copolímero de bloques no modificado en el copolímero de bloques modificado.

2. Preparación de un catalizador de la hidrogenación

Se preparó un catalizador de la hidrogenación utilizado en la reacción de hidrogenación mediante el siguiente método.

(1) Catalizador de la hidrogenación I:

Un recipiente de reacción se purgó con nitrógeno. Al recipiente de reacción se le añadió un litro de ciclohexano secado y purificado, seguido de la adición de 100 mmol de dicloruro de bis(η^5 -ciclopentadienil)titanio. Mientras se agita a fondo la mezcla resultante en el recipiente de reacción, se añadió al recipiente de reacción una disolución en n-hexano de 200 mmol de trimetilaluminio, y la reacción se desarrolló a temperatura ambiente durante aproximadamente 3 días para obtener con ello el catalizador de la hidrogenación I.

(2) Catalizador de la hidrogenación II:

5 Un recipiente de reacción se purgó con nitrógeno. Al recipiente de reacción se le añadieron dos litros de ciclohexano secado y purificado. Después se añadieron 40 mmol de di(ρ -tolilo) de bis(η^5 -ciclopentadienil)titanio y 150 g de 1,2-polibutadieno que tiene un peso molecular de aproximadamente 1.000 (en el que el 1,2-polibutadieno tiene un contenido de enlaces 1,2-vinílicos de aproximadamente 85%) y se disolvieron en el ciclohexano para obtener con ello una disolución. Se añadió una disolución en ciclohexano de 60 mmol de n-butil-litio a la disolución en el recipiente de reacción, y la reacción se desarrolló a temperatura ambiente durante 5 minutos, y después se añadieron inmediatamente 40 mmol de n-butanol al recipiente de reacción con agitación, obteniendo con ello el catalizador de la hidrogenación II. El catalizador de la hidrogenación II obtenido se conservó a temperatura ambiente.

3. Preparación de un copolímero de bloques vivo

Preparación del polímero 1 (en lo sucesivo se denomina con frecuencia "P-1"):

15 Un autoclave equipada con un agitador y una camisa se lavó, se secó y se purgó con nitrógeno. Al autoclave se le añadió una disolución en ciclohexano de 10 partes en peso de estireno purificado (concentración de estireno: 20% en peso). Después se añadió n-butil-litio (agente de vinilación) y tetrametiletilendiamina (agente de aleatorización) al autoclave según las formulaciones indicadas en la tabla 1, para obtener una mezcla. La mezcla obtenida se sometió a una reacción de polimerización a 70 °C durante 1 hora. Después se añadió una disolución en ciclohexano de 80 partes en peso de butadieno purificado (concentración de butadieno: 20% en peso) al autoclave, y los contenidos del autoclave se sometieron a una reacción de polimerización a 70 °C durante 1 hora. Posteriormente, se añadió una disolución en ciclohexano de 10 partes en peso de estireno purificado al autoclave, y los contenidos del autoclave se volvieron a someter a una reacción de polimerización a 70 °C durante 1 hora, obteniendo con ello una mezcla de reacción que contenía el polímero 1 (P-1) que es un copolímero de bloques vivo. Las características del polímero 1 (P-1) se muestran en la tabla 1.

25 Preparación de los polímeros 2 a 23 (en lo sucesivo se denominan con frecuencia "P-2" a "P-23", respectivamente):

30 Los polímeros 2 a 23 (es decir, P-2 a P-23) (cada uno de los polímeros 2 a 23 es un copolímero de bloques vivo) se obtuvieron sustancialmente de la misma manera que en la preparación del polímero 1 (P-1), excepto que las cantidades de monómeros añadidas al autoclave se cambiaron como se indica en la tabla 1. Las características de los polímeros 2 a 23 se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Polímero vivo producido		Cantidad de n-BuLi utilizada (g/100 g de monómeros)	Contenido en estireno (% en peso)	Proporción del bloque de estireno (%)	Contenido en enlaces vinílicos (%)
Polímero nº	Estructura del polímero				
P-1	A-B-A-Li	0,114	20	97	42
P-2	A-B-A-Li	0,105	19	94	36
P-3	A-B-A-Li	0,152	30	93	26
P-4	A-B-A-Li	0,186	20	95	65
P-5	A-B-A-Li	0,305	67	90	41
P-6	A-B-A-Li	0,040	18	96	45
P-7	A-B-A-Li	0,147	29	92	42
P-8	A-B-A-Li	0,147	19	97	36
P-9	A-B-A-Li	0,229	40	97	28
P-10	B-A-B-A-Li	0,229	29	92	42
P-11	A-B-Li	0,095	30	97	15
P-12	A-B-Li	0,229	30	97	36
P-13	A-B-A-Li	0,152	20	92	42
P-14	A-B-Li	0,183	30	96	15
P-15	A-B-Li	0,183	29	96	15
P-16	A-B-A-Li	0,057	35	96	15
P-17	B-Li	0,051	0	-	15
P-18	A-B-A-Li	0,076	30	96	17
P-19	A-B-A-Li	0,070	25	98	13
P-20	A-B-A-Li	0,083	30	95	15
P-21	A-B-A-Li	0,203	30	97	40
P-22	A-B-A-Li	0,199	32	97	38
P-23	A-B-A-Li	0,223	33	97	37

Notas: "A" representa un bloque de polímero formado principalmente por unidades monoméricas de estireno, "B" representa un bloque de polímero formado principalmente por unidades monoméricas de butadieno, y "Li" representa un ion litio.

4. Preparación de un copolímero de bloques modificado de primer orden y el producto de su hidrogenación

5 Se obtuvo un copolímero de bloques modificado de primer orden como sigue. A las mezclas de reacción que contenían, respectivamente, los polímeros 1 a 23, se le añadieron individualmente cantidades predeterminadas de modificadores de primer orden como se indica en las tablas 2, 5, 8, 13, 15, 21 y 23 que aparecen a continuación, y la reacción se desarrolló a 70 °C durante 20 minutos, obteniendo con ello mezclas de reacción que contienen, respectivamente, copolímeros de bloques modificados de primer orden.

10 Se obtuvo un copolímero de bloques modificado de primer orden hidrogenado como sigue. A la mezcla de reacción que contiene un copolímero de bloques modificado de primer orden se le añadió el catalizador de la hidrogenación I o el catalizador de la hidrogenación II en una cantidad de 100 ppm en términos de la cantidad de titanio, y se realizó una reacción de hidrogenación durante 1 hora bajo condiciones en las que la presión de hidrógeno era de 0,7 MPa y la temperatura de reacción de 65 °C, obteniendo con ello una mezcla de reacción que contenía un copolímero de bloques modificado de primer orden hidrogenado.

15 A las mezclas de reacción que contenían, respectivamente, los copolímeros de bloques modificados de primer orden y los copolímeros de bloques modificados de primer orden hidrogenados se le añadió individualmente metanol en una cantidad molar que era 10 veces la cantidad molar del n-butil-litio utilizado en la reacción de polimerización. Después se añadió agua carbonatada al resultado para ajustar el valor del pH del resultado a un pH 8 o menor.

20 Las características de los copolímeros de bloques modificados de primer orden y los copolímeros de bloques modificados de primer orden hidrogenados obtenidos de esta manera se muestran en las tablas 2, 5, 8, 13, 15, 21 y 23.

5. Preparación de un copolímero de bloques modificado de segundo orden

5 Se obtuvo un copolímero de bloques modificado de segundo orden como sigue. Los copolímeros de bloques modificados de primer orden y los copolímeros de bloques modificados de primer orden hidrogenados obtenidos anteriormente se hicieron reaccionar individualmente con un modificador de segundo orden mediante un método de amasado en estado fundido o mediante un método en disolución, obteniendo con ello copolímeros de bloques modificados de segundo orden.

10 La preparación de un copolímero de bloques modificado de segundo orden mediante un método de amasado en estado fundido se realizó como sigue. A las mezclas de reacción que contenían, respectivamente, los copolímeros de bloques modificados de primer orden y los copolímeros de bloques modificados de primer orden hidrogenados se les añadió individualmente octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizante en una cantidad de 0,3 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del copolímero de bloques, seguido de un calentamiento para destilar el disolvente de la mezcla de reacción. A los copolímeros de bloques modificados de primer orden y los copolímeros de bloques modificados de primer orden hidrogenados recuperados de esta manera se les añadieron individualmente cantidades predeterminadas de modificadores de segundo orden según se indica en las tablas 2, 5, 8, 13, 15, 21 y 23. Las mezclas resultantes se amasaron en estado fundido individualmente y se extrusionaron mediante un extrusor de doble huso de ϕ 30 mm bajo condiciones en las que la temperatura del cilindro era de 220 °C y la velocidad de rotación del huso de 100 rpm, para realizar la reacción, obteniendo con ello copolímeros de bloques modificados de segundo orden.

20 La preparación de un copolímero de bloques modificado de segundo orden mediante un método en disolución se realizó como sigue. A las mezclas de reacción que contenían, respectivamente, los copolímeros de bloques modificados de primer orden y los copolímeros de bloques modificados de primer orden hidrogenados se les añadió individualmente metanol en una cantidad molar que era 10 veces la cantidad molar del n-butil-litio utilizada en la reacción de polimerización. Después se añadió agua carbonatada al resultado para ajustar el valor del pH del resultado a un pH 8 o menor. A las mezclas resultantes se le añadieron individualmente cantidades predeterminadas de modificadores de segundo orden según se indica en las tablas 2, 5, 8, 13, 15, 21 y 23, y la reacción se realizó a aproximadamente 60 °C durante 30 minutos. A cada una de las mezclas de reacción resultantes se le añadió octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizante en una cantidad de 0,3 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del copolímero de bloques, seguido de un calentamiento para destilar el disolvente de la mezcla de reacción, obteniendo con ello copolímeros de bloques modificados de segundo orden.

30 Las características de los copolímeros de bloques modificados de segundo orden obtenidos se muestran en las tablas 2, 5, 8, 13, 15, 21 y 23.

6. Relaciones entre los modificadores de primer orden (M1 a M5) y los modificadores de segundo orden (D1 y D2) que se emplearon en los ejemplos y en los ejemplos comparativos, y las estructuras de los copolímeros de bloques modificados de primer orden y los copolímeros de bloques modificados de segundo orden

35 Relaciones entre los modificadores de primer orden (M1 a M5) y las estructuras de los copolímeros de bloques modificados de primer orden:

M1: cuando se emplea M1 como modificador de primer orden, el copolímero de bloques modificado de primer orden obtenido tiene una estructura representada por la fórmula (8), en la que C^2 representa una unidad que está representada por una cualquiera de las fórmulas (d-1) y (e-1), y D^2 representa una unidad que está representada por la fórmula (f-1).

40 M2: cuando se emplea M2 como modificador de primer orden, el copolímero de bloques modificado de primer orden obtenido tiene una estructura representada por la fórmula (6) o (7), en las que A^2 representa una unidad que está representada por una cualquiera de las fórmulas (a-1) y (b-1), y B^2 representa una unidad que está representada por la fórmula (c-1).

45 M3: cuando se emplea M3 como modificador de primer orden, el copolímero de bloques modificado de primer orden obtenido tiene una estructura representada por la fórmula (10), en la que E^2 representa una unidad que está representada por la fórmula (g-1), y P^2 representa una unidad que está representada por una cualquiera de las fórmulas (h-1), (i-1) y (j-1).

50 M4: cuando se emplea M4 como modificador de primer orden, el copolímero de bloques modificado de primer orden obtenido tiene una estructura representada por la fórmula (9), en la que C^2 representa una unidad que está representada por una cualquiera de las fórmulas (d-1) y (e-1), y D^2 representa una unidad que está representada por la fórmula (f-1).

M5: cuando se emplea M5 como modificador de primer orden, el copolímero de bloques modificado de primer orden obtenido tiene una estructura representada por la fórmula (10), en la que E^2 representa una unidad que está representada por la fórmula (g-1), y F^2 representa una unidad que está representada por la fórmula (h-1).

55 Relaciones entre los modificadores de segundo orden (D1 y D2) y las estructuras de los copolímeros de bloques modificados de segundo orden:

5 D1: cuando un copolímero de bloques modificado de primer orden que se obtiene mediante una modificación de primer orden utilizando uno cualquiera de los modificadores de primer orden mencionados anteriormente (M1 a M5) se somete a una modificación de segundo orden utilizando el modificador de segundo orden D1, se obtiene un copolímero de bloques modificado de segundo orden que tiene una estructura en la que X^1 representa una unidad que está representada por la fórmula (n).

10 D2: cuando un copolímero de bloques modificado de primer orden que se obtiene mediante una modificación de primer orden utilizando uno cualquiera de los modificadores de primer orden mencionados anteriormente (M1 a M5) se somete a una modificación de segundo orden utilizando el modificador de segundo orden D2, se obtiene un copolímero de bloques modificado de segundo orden que tiene una estructura en la que X^1 representa una unidad que está representada por la fórmula (p).

Ejemplos y ejemplos comparativos con respecto a la composición de resina termoplástica

(1) Copolímero de bloques modificado

Los copolímeros de bloques modificados utilizados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Modificación de primer orden	Copolímero de bloques	Modificación de primer orden		Hidrogenación		Peso molecular (Pm) (x 10.000)	Modificación de segundo orden	
		Modificador de primer orden (mol/Li)	Prop. de fracciones de copolímeros de bloques no modificados (% en peso)	Catalizador de la hidrogenación	Proporción de hidrogenación (%)		Modificador de segundo orden (mol/Li)	Método de modificación
Modificación de primer orden	1P-1	M1 (1,0)	20	I	98	8,0	-	-
	1P-2	ninguno	-	II	98	8,7	-	-
	1P-3	M2 (0,25)	10	II	98	14,1	-	-
	1P-4	M3 (1,0)	20	I	98	10,3	-	-
	1P-5	M2 (0,25)	25	I	98	7,4	-	-
	1P-6	M1 (1,0)	25	I	55	8,0	-	-
	1P-7	M1 (1,0)	20	-	0	8,0	-	-
	1P-8	M1 (1,0)	30	II	98	23,0	-	-
Modificación de segundo orden	2P-1	-	-	-	-	-	D1 (2,1)	amasado en estado fundido
	2P-2	-	-	-	-	-	D2 (3,5)	amasado en estado fundido
	2P-3	1P-1/1P-5 (50/50)	-	-	-	-	D2 (0,7)	amasado en estado fundido
	2P-4	1P-4	-	-	-	-	D1 (1,5)	amasado en estado fundido
	2P-5	1P-8	-	-	-	-	D1 (1,5)	amasado en estado fundido

Modificador de primer orden:

M1: 1,3-dimetil-2-imidazolidinona

M2: tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano

M3: γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano

Modificador de segundo orden:

D1: anhídrido maleico

D2: tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano

(2) Resina termoplástica

PET: Mitsui PET SA135 (fabricada y comercializada por Mitsui Chemicals, Inc., Japón).

Poliamida: Nailon 6 (Amilan CM1017, fabricada y comercializada por Toray Industries, Inc., Japón).

(3) Medición de las propiedades

5 Módulo flexural (MPa): el módulo flexural se mide según ASTM-D790.

Resistencia al impacto Izod (J/m): la resistencia al impacto Izod se mide según JIS K-7110.

Ejemplos 1 a 8 y ejemplos comparativos 1 a 6

10 En los ejemplos 1 a 8 y en los ejemplos comparativos 1 a 6, se produjeron composiciones de resina según las formulaciones indicadas en la tabla 3. Cantidades predeterminadas de la resina termoplástica, el copolímero de bloques modificado de primer orden o el copolímero de bloques no modificado, y el modificador de segundo orden se mezclaron en seco para obtener un producto de mezcla. Al producto de mezcla obtenido se le añadió como estabilizante 2-t-amil-6-[1-(3,5-di-t-amil-2-hidroxifenil)etil]-4-t-aminofenilacrilato en una cantidad de 0,3 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del producto de mezcla. La mezcla resultante se amasó en estado fundido y se extrusionó mediante un extrusor de doble huso de ϕ 30 mm bajo condiciones en las que la velocidad de rotación del huso era de 250 rpm. En el amasado en estado fundido, la temperatura del cilindro del extrusor de doble huso se cambió como sigue, dependiendo de la resina termoplástica utilizada: cuando la resina termoplástica era un PET, la temperatura del cilindro era de 25 °C, y cuando la resina termoplástica era una poliamida, la temperatura del cilindro era de 260 °C. De esta manera se obtuvieron composiciones de resina. Las propiedades de las composiciones obtenidas se muestran en la tabla 3.

20

Tabla 3

	Formulación (partes en peso)				Módulo flexural	Resist. al impacto Izod (J/m)
	Resina que contiene un grupo funcional	Copolímero de bloques		Modificador de segundo orden *1		
Ej. 1	PET 80	IP-1 20	-	D1 0,06	1310	745
Ej. 2	PET 80	IP-1 20	-	D2 0,14	1400	588
Ej. 3	PET 80	IP-3 20	-	D1 0,05	1600	686
Ej. 4	PET 80	IP-1 10	IP-5 10	D2 0,05	1650	569
Ej. 5	PET 70	IP-5 30	-	D1 5,0	1740	480
Ej. 6	PET 80	IP-6 20	-	D1 0,06	1300	784
Ej. 7	PET 80	IP-7 20	-	D2 0,14	1150	686
Ej. 8	poliamida 80	IP-8 20	-	D1 0,3	1610	360
Ej. comp. 1	PET 80	IP-1 20	-	-	1370	78
Ej. comp. 2	PET 80	IP-3 20	-	-	1600	39
Ej. comp. 3	PET 80	IP-2 20	-	-	No pudo obtenerse un espécimen de ensayo con buena homogeneidad	
Ej. comp. 4	PET 80	IP-2 20	-	D2 0,11	No pudo obtenerse un espécimen de ensayo con buena homogeneidad	
Ej. comp. 5	PET 100	-	-	-	2330	20
Ej. comp. 6	poliamida 80	IP-8 20	-	-	1900	70

*1: Modificador de segundo orden: D1: anhídrido maleico

D2: tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano

Ejemplos 9 a 13 y ejemplos comparativos 7 y 8

5 En los ejemplos 9 a 13 y en los ejemplos comparativos 7 y 8, se produjeron composiciones de resina de la misma manera que en los ejemplos 1 a 8 excepto que se emplearon las formulaciones indicadas en la tabla 4. Las propiedades de las composiciones de resina se muestran en la tabla 4, junto con las formulaciones de las composiciones de resina. En la tabla 4, "P-2/D2 (1,2 mol/Li)" (que aparece en las filas de los datos de los ejemplos comparativos 7 y 8) significa "una mezcla del polímero P-2 y el modificador de segundo orden D2, en la que la mezcla tiene una concentración de D2 de 1,2 moles por mol de butil-litio añadido en la producción del polímero P-2".

Tabla 4

	Formulación (partes en peso)			Módulo flexural	Resist. al impacto Izod (J/m)
	Resina que contiene un grupo funcional	Copolímero de bloques	Modificador de segundo orden *1		
Ej. 9	PET 80	2P-1 20	-	1340	510
Ej. 10	PET 80	2P-2 20	-	1440	450
Ej. 11	PET 80	2P-3 20	D2 1,0	1680	400
Ej. 12	poliamida 80	2P-4 20	-	1650	510
Ej. 13	poliamida 80	2P-5 20	-	1640	540
Ej. comp. 7	PET 80	P-2/D2 (1,2 mol/Li) 20	-	No pudo obtenerse un espécimen de ensayo con buena homogeneidad	
Ej. comp. 8	poliamida 80	P-2/D2 (1,2 mol/Li) 20	-	1550	63

*1: Modificador de segundo orden: D2: tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano

10 A partir de los resultados de los ejemplos 1 a 13 y los ejemplos comparativos 1 a 8, se descubrió que el copolímero de bloques que contiene un grupo funcional (es decir, el copolímero de bloques modificado) de la presente invención tiene el efecto de mejorar la resistencia al impacto de una resina termoplástica.

Ejemplos y ejemplos comparativos con respecto a la composición de polímeros pirorretardante

(1) Copolímero de bloques modificado

Se emplean los copolímeros de bloques modificados que aparecen en la tabla 5.

Tabla 5

Modificación de primer orden	Copolimero de bloques	Modificación de primer orden		Hidrogenación		Peso molecular (Pm) (x 10.000)	Modificación de segundo orden	
		Modificador de primer orden (mol/Li)	Prop. de fracciones de copolímeros de bloques no modificados (% en peso)	Catalizador de la hidrogenación	Proporción de hidrogenación (%)		Modificador de segundo orden (mol/Li)	Método de modificación
Modificación de primer orden	1P-9	M1 (1,0)	20	I	98	6,2	-	-
	1P-10	ninguno	-	I	98	6,0	-	-
	1P-11	M1 (1,0)	25	I	80	6,2	-	-
	1P-12	M2 (0,25)	30	II	98	13,2	-	-
	1P-13	M3 (0,10)	25	I	98	9,8	-	-
	1P-14	SiCl ₄ (0,25)	-	-	I	98	10,5	-
Modificación de segundo orden	2P-6	-	-	-	-	-	D1 (2,1)	amasado en estado fundido
	2P-7	-	-	-	-	-	D2 (0,9)	amasado en estado fundido
	2P-8	-	-	-	-	-	D2 (3,5)	amasado en estado fundido

Modificador de primer orden:

M1: 1,3-dimetil-2-imidazolidinona

M2: tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano

M3: γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano

Modificador de segundo orden:

D1: anhídrido maleico

D2: tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano

(2) Pírorretardante inorgánico

X-1: hidróxido de magnesio que ha sido sometido a un tratamiento de la superficie utilizando un ácido graso superior (nombre comercial del hidróxido de magnesio: KISUMA 5A, fabricado y comercializado por KYOWA CHEMICAL INDUSTRY Co., Ltd., Japón).

- 5 X-2: hidróxido de magnesio no tratado (nombre comercial: KISUMA 5, fabricado y comercializado por KYOWA CHEMICAL INDUSTRY Co., Ltd., Japón).

(3) Polímero olefínico

Polipropileno (nombre comercial: PM801A, fabricado y comercializado por Montell SDK Sunrise, Ltd., Japón).

(4) Medición de las propiedades

- 10 Propiedades de tracción: se midió la resistencia a la tracción en la rotura (MPa) y el alargamiento de tracción en la rotura (%) según JIS K7210.

Índice de oxígeno (O.I.): el índice de oxígeno se mide según JIS K7201. De modo específico, el índice de oxígeno se mide como sigue. Una muestra de polímero y una mezcla gaseosa de N₂ y O₂ se introducen en un recipiente cilíndrico, y el recipiente cilíndrico se sella. La mezcla se hace arder en el recipiente cilíndrico. El índice de oxígeno se define como la concentración mínima de O₂ en la mezcla gaseosa de N₂/O₂ en la que el quemado de la muestra continúa durante tres minutos. Cuanto mayor sea el índice de oxígeno, mayor es el pírorretardo. El índice de oxígeno se evalúa según los tres criterios mencionados a continuación (con los símbolos de evaluación ⊗, O y ×):

- 15 ⊗: 28% o mayor;
- O: del 24% a menos del 28%); y
- 20 ×: menor que 24%.

Ejemplos 14 a 21 y ejemplos comparativos 9 a 11

- En los ejemplos 14 a 21 y en los ejemplos comparativos 9 a 11, se produjeron composiciones de polímeros pírorretardantes según las formulaciones indicadas en la tabla 6. Cantidades predeterminadas del pírorretardante inorgánico, el modificador de segundo orden y polipropileno, así como 100 partes en peso del copolímero de bloques modificado de primer orden se mezclaron para obtener una mezcla. A la mezcla obtenida se le añadió como estabilizante 2-t-amil-6-[1-(3,5-di-t-amil-2-hidroxifenil)etil]-4-t-aminofenilacrilato en una cantidad de 0,3 partes en peso. La mezcla resultante se amasó en estado fundido y se extrusionó mediante un extrusor de doble huso de ϕ 30 mm bajo condiciones en las que la temperatura del cilindro del extrusor de doble huso era de 220 °C, para obtener con ello una composición de polímeros pírorretardante en forma de gránulos. Los gránulos obtenidos se someten a un moldeado por inyección para preparar con ello un espécimen de ensayo para su uso en la evaluación de las propiedades de la composición de polímeros pírorretardante. Las propiedades de las composiciones obtenidas se muestran en la tabla 6.

Tabla 6

	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21	Ej. comp. 10	Ej. comp. 11
Copolímero de bloques (partes en peso)	1P-9 100	1P-9 100	1P-9 100	1P-9 100	1P-9 100	1P-11 100	1P-12 100	1P-13 100	1P-10 100	1P-14 100
Pirorretardante inorgánico *1 (partes en peso)	X-1 300	X-1 100	X-1 600	X-1 300	X-1 100	X-2 300	X-1 300	X-2 300	X-1 300	X-2 300
Modificador de segundo orden *2 (partes en peso)	D-1 0,5	D-1 0,5	D-1 0,5	-	D-1 2,0	D-2 4,0	D-2 1,0	D-2 2,5	D-1 0,5	D-2 2,5
Polipropileno (partes en peso)	100	100	100	100	100	100	100	50	100	50
Resistencia a la tracción en la rotura (MPa)	11	12	9	10	14	10	9	11	8	9
Alargamiento de tracción en la rotura (%)	350	400	290	320	360	310	420	290	210	200
Índice de oxígeno (%)	⊗	○	⊗	○	○	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗

*1: Pirorretardante inorgánico:
 X-1: hidróxido de magnesio que se ha sometido a un tratamiento de la superficie utilizando un ácido graso superior
 X-2: hidróxido de magnesio sin tratar

*2: Modificador de segundo orden:
 D-1: anhídrido maleico
 D-2: tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano

Ejemplos 22 a 24 y ejemplo comparativo 12

- 5 En los ejemplos 22 a 24 y en el ejemplo comparativo 12 se produjeron composiciones de polímeros pirorretardantes de la misma manera que en los ejemplos 14 a 21 excepto que se emplearon las formulaciones indicadas en la tabla 7. Las propiedades de las composiciones de polímeros pirorretardantes producidas se muestran en la tabla 7, junto con las formulaciones de las composiciones de polímeros pirorretardantes. En la tabla 7, "1P-10/D1 (2,1 mol/Li)" (que aparece en las filas de los datos del ejemplo comparativo 12) significa "una mezcla del polímero 1P-10 y el modificador de segundo orden D1, en la que la mezcla tiene una concentración de D1 de 2,1 moles por mol de butil-litio añadido en la producción del polímero 1P-10".

Tabla 7

	Ej. 22	Ej. 23	Ej. 24	Ej. comp. 12
Copolímero de bloques (partes en peso)	2P-6 100	2P-7 100	2P-8 100	1P-1/D1 (2,1 mol/Li) 100
Pirorretardante inorgánico *1 (partes en peso)	X-1 300	X-1 300	X-1 300	X-1 300
Polipropileno (partes en peso)	100	100	100	100
Resistencia a la tracción en la rotura (MPa)	12	10	12	7
Alargamiento de tracción en la rotura (%)	360	410	400	220
Índice de oxígeno (%)	⊗	⊗	⊗	⊗
*1: Pirorretardante inorgánico: X-1: hidróxido de magnesio que se ha sometido a un tratamiento de la superficie utilizando un ácido graso superior				

- 10 A partir de los resultados de los ejemplos 14 a 24 y de los ejemplos comparativos 9 a 12, se descubrió que la composición de polímeros pirorretardante de la presente invención no sólo muestra un excelente pirorretardo, sino que también tiene la ventaja de que la composición de polímeros no genera gases tóxicos (por ejemplo, gases halógenos) incluso cuando arde, y que la composición de polímeros muestra propiedades mecánicas bien equilibradas. Por tanto, la composición de polímeros pirorretardante de la presente invención puede utilizarse de modo ventajoso como material de revestimiento para cables eléctricos (por ejemplo, un cableado interno para su uso en un equipo eléctrico, y un arnés de cables para su uso en un automóvil) o como material para un artículo industrial (por ejemplo, una cinta aislante).
- 15

Ejemplos y ejemplos comparativos con respecto a una película adhesiva para proteger una superficie

(1) Copolímero de bloques modificado

- 20 Los copolímeros de bloques modificados utilizados se muestran en la tabla 8.

Tabla 8

Modificación de primer orden	Copolímero de bloques	Modificación de primer orden		Hidrogenación		Peso molecular (Pm) (x 10.000)	Modificación de segundo orden	
		Modificador de primer orden (mol/Li)	Prop. de fracciones de copolímeros de bloques no modificados (% en peso)	Catalizador de la hidrogenación	Proporción de hidrogenación (%)		Modificador de segundo orden (mol/Li)	Método de modificación
Modificación de primer orden	1P-15	M1 (1,0)	20	I	98	6,5	-	-
	1P-16	ninguno	-	I	98	6,4	-	-
	1P-17	M1 (1,0)	25	I	60	6,7	-	-
	1P-18	M2 (0,25)	25	II	98	13,2	-	-
	1P-19	M2 (0,25)	20	-	0	13,5	-	-
	1P-20	M3 (1,0)	25	I	98	9,8	-	-
	1P-21	SiCl ₄ (0,25)	-	I	98	10,5	-	-
	2P-9	-	-	-	-	-	D1 (2,1)	amasado en estado fundido
	2P-10	-	-	-	-	-	D2 (0,9)	amasado en estado fundido
	2P-11	1P-15/1P-18 (50/50)	-	-	-	-	D2 (3,5)	amasado en estado fundido

*1) Se usó el mismo polímero vivo que P-2, excepto que la proporción de bloques de estireno era del 97%.

Modificador de primer orden:

M1: 1,3-dimetil-2-imidazolidinona

M2: tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano

M3: γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano

Modificador de segundo orden:

D1: anhídrido maleico

D2: tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano

(2) Medición de las propiedades

5 Se midieron las propiedades de una película adhesiva para proteger una superficie como sigue. Una composición adhesiva obtenida mediante el método mencionado a continuación se proporciona en un estado fundido y se reviste sobre una película de resina que tiene un espesor de 100 μm para formar un revestimiento que tiene un espesor de 15 μm , obteniendo con ello una película adhesiva. Mediante los métodos mencionados a continuación, la película adhesiva se mide con respecto a la fuerza de anclaje, la fuerza de adhesión y si aparecen o no restos de pegamento sobre una superficie después de despegar la película adherida.

10 Fuerza de anclaje (g/20 mm): se proporcionan dos películas adhesivas que tienen cada una una anchura de 20 mm. Las superficies revestidas con adhesivo de las películas adhesivas se adhieren con firmeza entre sí. Después se realiza un ensayo de despegado en el que las películas se separan bajo condiciones en las que la temperatura es de 20 °C, la humedad relativa (HR) es del 65%, la velocidad de despegado es de 200 mm/min, y el ángulo de despegado es de 180°.

15 Fuerza de adhesión (g/25 mm): se adhiere una película adhesiva sobre una placa de acero inoxidable SUS304 y después se despegar de ésta bajo condiciones en las que la temperatura es de 20 °C, la humedad relativa (HR) es del 65%, la velocidad de despegado es de 200 mm/min, y el ángulo de despegado es de 180°.

20 Evaluación de la aparición o no de restos de pegamento sobre una superficie después de despegar la película adherida: se adhiere una película adhesiva sobre una placa de acero inoxidable SUS304 y se deja sobre ella a 40 °C durante 6 meses. Después la película adherida se despegar de la placa de acero inoxidable bajo condiciones en las que la temperatura es de 20 °C y la humedad relativa (HR) es del 65%, y se observa la placa de acero inoxidable para examinar si aparecen o no restos de pegamento.

Ejemplos 25 a 29 y ejemplos comparativos 13 y 14

25 En los ejemplos 25 a 29 y en los ejemplos comparativos 13 y 14, se produjeron composiciones adhesivas según las formulaciones indicadas en la tabla 9. Cantidades predeterminadas del agente que imparte pegajosidad y del modificador de segundo orden, así como 100 partes en peso del copolímero de bloques modificado de primer orden o del copolímero de bloques modificado de primer orden hidrogenado se mezclaron entre sí para obtener una mezcla. A la mezcla obtenida se le añadió como estabilizante 2-t-amil-6-[1-(3,5-di-t-amil-2-hidroxifenil)etil]-4-t-aminofenilacrilato en una cantidad de 0,3 partes en peso. La mezcla resultante se amasó en estado fundido mediante un recipiente equipado con un agitador a 180 °C durante 2 horas, obteniendo con ello una composición adhesiva. Utilizando la composición adhesiva obtenida y una película de polietileno se produjo una película adhesiva, y se midieron las propiedades de la película adhesiva producida. Las propiedades de las películas adhesivas obtenidas se muestran en la tabla 9, junto con las formulaciones de las composiciones adhesivas.

30

Tabla 9

	Ej. 25	Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28	Ej. 29	Ej. comp. 13	Ej. comp. 14
Formulación de la composición adhesiva (partes en peso)							
Copolímero de bloques	1P-15 (100)	1P-17 (100)	1P-18 (100)	1P-19 (100)	1P-20 (100)	1P-16 (100)	1P-21 (100)
Agente que imparte pegajosidad *1	N1 (40)	N2 (30)	N1 (40)	N2 (55)	N1 (80)	N1 (40)	N1 (80)
Modificador de segundo orden *2	D1 (0,5)	D2 (0,5)	D1 (1,0)	D2 (5,0)	D1 (0,5)	D1 (0,5)	D1 (0,5)
Película de resina	Poliétileno (densidad: 0,96, MI = 1,5)	Poliétileno (densidad: 0,96, MI = 1,5)	Poliétileno (densidad: 0,92, MI = 3,9)	Poliétileno (densidad: 0,92, MI = 3,9)	Poliétileno (densidad: 0,96, MI = 1,5)	Poliétileno (densidad: 0,96, MI = 1,5)	Poliétileno (densidad: 0,96, MI = 1,5)
Fuerza de anclaje (g/20 mm)	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	1400	1500
Fuerza de adhesión (g/25 mm)	250	290	170	190	150	120	100
Restos de pegamento después del despegado	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	presentes	presentes
*1 Agente que imparte pegajosidad:							
N1: Clearon P105 (fabricado y comercializado por YASUHARA CHEMICAL Co., Ltd. Japón)							
N2: ARKON M100 (fabricado y comercializado por ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, Ltd., Japón)							
*2 Modificador de segundo orden:							
D1: anhídrido maleico							
D2: tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano							

Ejemplos 30 a 34 y ejemplos comparativos 15 y 16

5 En los ejemplos 30 a 34 y en los ejemplos comparativos 15 y 16, se produjeron composiciones adhesivas de la misma manera que en los ejemplos 25 a 29, excepto que se emplearon las formulaciones indicadas en la tabla 10. Utilizando la composición adhesiva producida y películas de PET se produjeron películas adhesivas, y se midieron las propiedades de las películas adhesivas. Las propiedades de las películas adhesivas se muestran en la tabla 10, junto con las formulaciones de las composiciones adhesivas.

Tabla 10

	Ej. 30	Ej. 31	Ej. 32	Ej. 33	Ej. 34	Ej. comp. 15	Ej. comp. 16
Formulación de la composición adhesiva (partes en peso)							
Copolímero de bloques	1P-15 (100)	1P-17 (100)	1P-18 (100)	1P-19 (100)	1P-20 (100)	1P-16 (100)	1P-21 (100)
Agente que imparte pegajosidad *1	N1 (40)	N2 (30)	N1 (40)	N2 (55)	N1 (80)	N1 (40)	N1 (80)
Modificador de segundo orden *2	D1 (0,5)	D2 (0,5)	D1 (1,0)	D2 (5,0)	D1 (0,5)	D1 (0,5)	D1 (0,5)
Película de resina	PET (IV 0,82)	PET (IV 0,82)	PET (IV 0,73)	PET (IV 0,73)	PET (IV 0,82)	PET (IV 0,82)	PET (IV 0,82)
Fuerza de anclaje (g/20 mm)	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	1500	1600
Fuerza de adhesión (g/25 mm)	260	280	170	190	160	120	120
Restos de pegamento después del despegado	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	presentes	presentes
*1 Agente que imparte pegajosidad:							
N1: Clearon P105 (fabricado y comercializado por YASUHARA CHEMICAL Co., Ltd. Japón)							
N2: ARKON M100 (fabricado y comercializado por ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, Ltd., Japón)							
*2 Modificador de segundo orden:							
D1: anhídrido maleico							
D2: tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano							

Ejemplos 35 a 38 y ejemplo comparativo 17

En los ejemplos 35 a 38 y en el ejemplo comparativo 17 se produjeron composiciones adhesivas de la misma manera que en los ejemplos 25 a 29 excepto que se emplearon las formulaciones indicadas en la tabla 11. Utilizando las composiciones adhesivas producidas y películas de poliolefina se produjeron películas adhesivas, y se midieron las propiedades de las películas adhesivas. Las propiedades se muestran en la tabla 11, junto con las formulaciones de las composiciones adhesivas. En la tabla 11, "1P-16/D1 (2,1 mol/Li)" (que aparece en las filas de los datos del ejemplo comparativo 17) significa "una mezcla del polímero 1P-16 y el modificador de segundo orden D1, en la que la mezcla tiene una concentración de D1 de 2,1 moles por mol de butil-litio añadido en la producción del polímero 1P-16".

Tabla 11

	Ej. 35	Ej. 36	Ej. 37	Ej. 38	Ej. comp. 17
Formulación de la composición adhesiva (partes en peso)					
Copolímero de bloques	2P-9 (100)	2P-10 (100)	2P-11 (100)	2P-9 (100)	1P-16/D1 (2,1 mol/Li) (100)
Agente que imparte pegajosidad	N1 (40)				
Película de resina	Polietileno (densidad: 0,96, MI = 1,5)	Polietileno (densidad: 0,92, MI = 3,9)	Polietileno (densidad: 0,96, MI = 1,5)	Polietileno (densidad: 0,90, MI = 7,0)	Polietileno (densidad: 0,96, MI = 1,5)
Fuerza de anclaje (g/20 mm)	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	1400
Fuerza de adhesión (g/25 mm)	270	180	200	260	140
Restos de pegamento después del despegado	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	presentes

Ejemplos 39 a 41 y ejemplo comparativo 18

En los ejemplos 39 a 41 y en el ejemplo comparativo 18 se produjeron composiciones adhesivas de la misma manera que en los ejemplos 30 a 34 excepto que se emplearon las formulaciones indicadas en la tabla 12. Utilizando las composiciones adhesivas producidas y películas de PET se produjeron películas adhesivas, y se midieron las propiedades de las películas adhesivas. Las propiedades se muestran en la tabla 12, junto con las formulaciones de las composiciones adhesivas. En la tabla 12, "1P-16/D1 (2,1 mol/Li)" (que aparece en las filas de los datos del ejemplo comparativo 18) significa "una mezcla del polímero 1P-16 y el modificador de segundo orden D1, en la que la mezcla tiene una concentración de D1 de 2,1 moles por mol de butil-litio añadido en la producción del polímero 1P-16".

Tabla 12

	Ej. 39	Ej. 40	Ej. 41	Ej. comp. 18
Formulación de la composición adhesiva (partes en peso)				
Copolímero de bloques	2P-9 (100)	2P-10 (100)	2P-11 (100)	1P-16/D1 (2,1 mol/Li) (100)
Agente que imparte pegajosidad	N1 (40)	N1 (40)	N1 (40)	N1 (40)
Película de resina	PET (IV 0,82)	PET (IV 0,73)	PET (IV 0,82)	PET (IV 0,82)
Fuerza de anclaje (g/20 mm)	> 2000	> 2000	> 2000	1600
Fuerza de adhesión (g/25 mm)	270	190	220	130
Restos de pegamento después del despegado	ninguno	ninguno	ninguno	presentes

5 A partir de los resultados de los ejemplos 25 a 41 y de los ejemplos comparativos 13 a 18, se descubrió que la película adhesiva de protección de superficies de la presente invención resulta ventajosa no sólo porque tiene excelentes propiedades con respecto a la fuerza de anclaje y a la fuerza de adhesión, sino que también, incluso cuando la película adhesiva de protección de superficies se adhiere sobre una superficie de un objeto y se deja durante un periodo largo de tiempo, seguido del despegado de la película del objeto, no aparecen restos de pegamento sobre el objeto.

Ejemplos y ejemplo comparativo con respecto a la composición adhesiva

(1) Copolímero de bloques modificado

Los copolímeros de bloques modificados empleados se muestran en la tabla 13.

Tabla 13

Modificación de primer orden	Copolímero de bloques	Modificación de primer orden		Proporcion de fracciones de copolímeros de bloques no modificados (% en peso)	Hidrogenación		Peso molecular (Pm) (x 10.000)	Modificación de segundo orden	
		Modificador de primer orden (mol/Li)	Prop. de fracciones de copolímeros de bloques no modificados (% en peso)		Catalizador de la hidrogenación	Proporción de hidrogenación (%)		Modificador de segundo orden (mol/Li)	Método de modificación
Modificación de primer orden	1P-22	P-11	M2 (0,7)	35	-	0	6,0 (aprox. 45%)	-	-
	1P-23	P-11	SiCl ₄ (0,25)	-	-	0	19,5 (aprox. 55%)	-	-
	1P-24	P-12	M2 (2,5)	20	I	46	6,0 (aprox. 35%)	-	-
	1P-25	P-13	M1 (1,0)	10	II	98	19,5 (aprox. 65%)	-	-
Modificación de segundo orden	2P-12	1P-25	-	-	-	-	-	D1 (2,1)	en disolución

Modificador de primer orden:

M1: 1,3-dimetil-2-imidazolidinona

M2: tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano

Modificador de segundo orden:

D1: anhídrido maleico

(2) Medición de las propiedades de la composición adhesiva

a. Temperatura de ablandamiento

La temperatura de ablandamiento se mide según JIS-K2207 (método del anillo y la bola).

5 Además, una composición adhesiva en un estado fundido justo después de su producción se reviste sobre una película de poliéster mediante un aplicador para que tenga un espesor de 50 μm , preparando con ello una muestra de cinta adhesiva. Con respecto a la muestra de cinta adhesiva, las propiedades se miden mediante los siguientes métodos.

10 b. Fuerza de adhesión (g/10 mm): una muestra de cinta adhesiva que tiene una anchura de 25 mm se adhiere sobre una placa de acero inoxidable y después se despegas de ésta bajo condiciones en las que la temperatura es de 20 °C, la humedad relativa (HR) es del 65%, la velocidad de despegado es de 300 mm/min, y el ángulo de despegado es de 180°. Se mide la fuerza requerida para despegar la muestra y se expresa como un valor correspondiente al caso en que la muestra tiene una anchura de 10 mm.

15 c. Adhesión de cizallamiento (minutos): la adhesión de cizallamiento se mide según JIS Z-1524. Se proporciona una muestra de cinta adhesiva que tiene una capa de composición adhesiva con un área de 25 mm x 25 mm, y la muestra de cinta adhesiva se adhiere sobre una placa de acero inoxidable. Después la cinta adherida se despegas a 60 °C con una carga de 1 kg, en una dirección paralela a la superficie de la placa de acero inoxidable, y se mide el tiempo requerido para que la cinta adherida se despegue del todo de la placa de acero inoxidable.

20 d. Resistencia del despegado: una muestra de cinta adhesiva que tiene un espesor de aproximadamente 100 μm se precalienta sobre una placa sustrato a 150 °C durante 5 minutos, y después se presiona sobre la placa sustrato (carga: 1 kg/cm²) a 150 °C durante 5 minutos para que la cinta se adhiera sobre la placa sustrato. Con respecto a la estructura resultante, se mide la resistencia del despegado según JISK6854 (ensayo del despegado) a una velocidad de despegado de 200 mm/min.

Ejemplo 42 a 45 y ejemplos comparativo 19

25 En los ejemplos 42 a 45 y en el ejemplo comparativo 19, se produjeron composiciones adhesivas según las formulaciones indicadas en la tabla 14. Cantidades predeterminadas del agente que imparte pegajosidad, aceite de proceso Diana PW90 (fabricado y comercializado por Idemitsu Kosan Co., Ltd., Japón) como agente de ablandamiento, y un modificador de segundo orden, así como 100 partes en peso del copolímero de bloques modificado de primer orden, se mezclaron entre sí para obtener una mezcla. A la mezcla obtenida se le añadió como
30 estabilizante 2-t-butil-6-(3-di-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenilacrilato en una cantidad de 1 parte en peso. La mezcla resultante se amasó en estado fundido mediante un recipiente equipado con un agitador a 180 °C durante 2 horas, para obtener con ello una composición adhesiva. Las propiedades de las composiciones adhesivas obtenidas se muestran en la tabla 14, junto con las formulaciones de las composiciones adhesivas.

Ejemplo 46

35 En el ejemplo 46, se produjo una composición adhesiva de la misma manera que en el ejemplo 42 a 45 excepto que la formulación se cambió como se indica en la tabla 14. Las propiedades de la composición adhesiva producida se muestran en la tabla 14, junto con la formulación de la composición adhesiva.

Tabla 14

	Copolimero de bloques		Agente que imparte pegajosidad (nota 1)		Modificador de segundo orden		Cant. de agente de ablandamiento	Temp. de ablandamiento (°C)	Fuerza de adhesión (gf/10 mm)	Adhesión de cizallamiento (min)
	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	Tipo (nota 2)	Cantidad (nota 3)				
Ej. 42	1P-22	100	agente que imparte pegajosidad 1	250	modificador de segundo orden 1	0,5	60	98	1980	15
Ej. comp. 19	1P-23	100	agente que imparte pegajosidad 1	250	modificador de segundo orden 1	0,5	60	78	1450	7
Ej. 43	1P-22	100	agente que imparte pegajosidad 1	250	modificador de segundo orden 2	0,5	60	100	2010	18
Ej. 44	1P-24	100	agente que imparte pegajosidad 2	250	modificador de segundo orden 2	2	60	100	2020	24
Ej. 45	1P-25	100	agente que imparte pegajosidad 2	250	modificador de segundo orden 2	2	60	98	1760	30
Ej. 46	2P-12	100	agente que imparte pegajosidad 2	300	(nota 4)	(nota 4)	100	103	1930	35

(nota 1): Agente que imparte pegajosidad 1: resina de petróleo alicíclica (nombre comercial: ARKON M100, fabricada y comercializada por ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, Ltd., Japón); Agente que imparte pegajosidad 2: resina de petróleo de terpeno completamente hidrogenada (nombre comercial: Clearon P105, fabricada y comercializada por YASUHARA CHEMICAL Co., Ltd., Japón).

(nota 2): Modificador de segundo orden 1: anhídrido maleico; Modificador de segundo orden 2: anhídrido del ácido 1,2,4,5-bencentetracarboxílico

(nota 3): Cantidad relativa a 100 partes en peso del copolímero de bloques

(nota 4): El polímero 13 se hace reaccionar con anhídrido maleico como modificador de segundo orden mediante un método de amasado en estado fundido, en el que el anhídrido maleico se utiliza en una cantidad de 2,1 moles, con relación a un equivalente del grupo funcional del polímero 13

Ejemplos y ejemplos comparativos con respecto a la composición de asfalto

(1) Copolímero de bloques modificado

Los copolímeros de bloques modificados utilizados se muestran en la tabla 15.

Tabla 15

Modificación de primer orden	Copolímero de bloques	Modificación de primer orden		Hidrogenación		Peso molecular (Pm) (x 10.000)	Modificación de segundo orden	
		Modificador de primer orden (mol/Li)	Prop. de fracciones de copolímeros de bloques no modificados (% en peso)	Catalizador de la hidrogenación	Proporción de hidrogenación (%)		Modificador de segundo orden (mol/Li)	Método de modificación
Modificación de primer orden	1P-26	M3 (1,0)	24	-	0	13,4	-	-
	1P-27	M2 (1,0)	23	-	0	13,6	-	-
	1P-28	M2 (1,0)	23	I	95	14	-	-
	1P-29	M4 (1,0)	20	-	0	16	-	-
	1P-30	ninguno	-	-	0	-	-	-
	1P-31	ninguno	-	-	0	18	-	-
	1P-32	M1 (1,0)	15	-	0	12	-	-
	1P-33	M1 (1,0)	25	-	0	13	-	-
	1P-34	M1 (1,0)	32	-	-	11	-	-
	Modificación de segundo orden	2P-13	-	-	-	-	-	D1 (2,1)
2P-14		-	-	-	-	-	D1 (3,5)	en disolución
2P-15		-	-	-	-	-	D1 (1,0)	amasado en estado fundido
2P-16		-	-	-	-	-	D1 (1,0)	amasado en estado fundido

Modificador de primer orden:

M1: 1,3-dimetil-2-imidazolidinona

M2: tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano

M3: γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano

M4: N-metilpirrolidona

Modificador de segundo orden:

D1: anhídrido maleico

(2) Medición de las propiedades de la composición de asfalto

(a) Temperatura de ablandamiento

La temperatura de ablandamiento se mide según JIS-K2207 (es decir, el método del anillo y la bola).

(b) Viscosidad en estado fundido

5 La viscosidad en estado fundido se mide mediante un viscosímetro Brookfield a 180 °C.

(c) Proporción de penetración

10 La proporción de penetración de una composición de asfalto se mide según JIS-K2207. De modo específico, una muestra de la composición de asfalto se coloca en un baño de agua termostático y se mantiene la temperatura de la muestra a 25 °C. Después, se hace que una aguja prescrita penetre en la muestra durante 5 segundos. La distancia que ha penetrado la aguja en la muestra se mide y se define como la proporción de penetración.

(d) Alargamiento

15 El alargamiento de una composición de asfalto se mide según JIS-K2207. De modo específico, una muestra de la composición de asfalto se vierte en un molde para que la muestra tenga una forma prescrita. Después la muestra conformada se coloca en un baño de agua termostático y se mantiene la temperatura de la muestra a 4 °C. Después, la muestra se estira a una velocidad de 5 cm/min hasta que se rompe y se mide el alargamiento de la muestra en el momento de la ruptura.

(e) Fuerza de adhesión

20 Una composición de asfalto se disuelve en tolueno, y la disolución resultante se reviste sobre una lona utilizando un revestidor. La lona revestida se seca, primera a temperatura ambiente durante 1 hora, y después a 70 °C en una estufa durante 7 horas, para evaporar completamente el tolueno de la lona revestida. Después la lona revestida se coloca en una estufa junto con un granito (como sustrato a adherir) que tiene una superficie lisa, y la lona revestida y el granito se calientan a 70 °C durante 1 hora. Después, la lona revestida y el granito se sacan de la estufa y rápidamente se presionan entre sí dos veces utilizando un rodillo con una carga de 1 kg para adherir la lona revestida al granito. La estructura resultante, en la que la lona revestida está adherida al granito, se coloca en una cámara termostática a una temperatura de 23 °C y a una humedad relativa (HR) del 65%, y se realiza un ensayo de despegado (ángulo de despegado: 180°) en el que la lona se despegas del granito.

(f) Propiedades flexurales a bajas temperaturas

30 Una composición de asfalto se vierte en un molde que tiene un tamaño de 20 mm x 20 mm x 120 mm, y se recorta el exceso de composición de asfalto. El molde que contiene la composición de asfalto se coloca en un criostato, y la composición de asfalto en el molde se mantiene a -10 °C durante 4 horas. Después el producto moldeado resultante de la composición de asfalto se saca con rapidez del molde y se mide con respecto al estrés flexural y a la tensión flexural (es decir, el desplazamiento del producto moldeado hasta su límite elástico) mediante un método en el que el producto moldeado se apoya en dos puntos que están a una distancia (tramo) de 80 mm entre sí, y se aplica una carga con una velocidad de carga de 100 mm/min, a una porción del producto moldeado que está en la mitad del tramo de 80 mm.

(g) Estabilidad durante la conservación a alta temperatura

40 Una lata de aluminio que tiene un diámetro interno de 50 mm y una altura de 130 mm se rellena con una composición de asfalto inmediatamente después de la producción de la composición. La lata de aluminio que contiene la composición de asfalto se coloca en una estufa y se calienta a 180 °C durante 24 horas. La lata de aluminio se saca de la estufa y se deja en reposo para que la composición de asfalto en la lata de aluminio se enfríe hasta la temperatura ambiente. Se toman muestras cortando las porciones superior e inferior de la composición de asfalto solidificada resultante, que tienen un espesor de 4 cm de la capa inferior en la porción del extremo inferior, y un espesor de 4 cm de la capa superior en la porción del extremo superior. Se miden las temperaturas de ablandamiento de ambas muestras. La diferencia en la temperatura de ablandamiento entre las muestras se utiliza como medida para la estabilidad durante la conservación a alta temperatura de la composición de asfalto.

(3) Medición de las propiedades de una mezcla de pavimento de drenaje

50 Se produce un agregado que comprende aproximadamente 85% en peso de piedra triturada nº 6 (piedra triturada S-13) (que tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 13 a 5 mm), aproximadamente 10% en peso de arena triturada, y aproximadamente 5% en peso de polvo de piedra, en el que la composición del agregado se elige de forma que tenga una proporción de huecos de aproximadamente 20%. El agregado se calienta hasta 170 °C y se añade 5% en peso de una composición de asfalto en forma fundida como ligante, y se mezcla bien a 170 °C, obteniendo con ello una mezcla de pavimento de drenaje que tiene una proporción de huecos de aproximadamente

20%. Con respecto a la mezcla obtenida, se miden las propiedades mencionadas a continuación. La proporción de huecos es un valor calculado a partir del volumen y del peso de la mezcla de pavimento de drenaje.

(a) Ensayo Cantabro

5 El ensayo Cantabro es un ensayo para medir la resistencia de la mezcla de pavimento de drenaje para dispersar el agregado. El ensayo Cantabro se realiza según el método descrito en “Hoso Shikenho Binran Bessatsu (Zantei Shikenhouho) (Manual del método de ensayo del pavimento: volumen separado (método de ensayo provisional)”, publicado por Japan Road Association Corporation, Japón. El curado de la mezcla de pavimento de drenaje se realiza a 0 °C, y el ensayo se realiza a 18 °C.

(b) Ensayo de las marcas de rodadura

10 El ensayo de las marcas de rodadura es un ensayo para medir la resistencia de la mezcla de pavimento de drenaje al cambio morfológico bajo una tensión dinámica en un entorno a cubierto. El ensayo de las marcas de rodadura se realiza según el método descrito en “Hoso Shikenho Binran Bessatsu (Zantei Shikenhouho) (Manual del método de ensayo del pavimento: volumen separado (método de ensayo provisional)”, publicado por Japan Road Association Corporation, Japón. De forma específica, se prepara una muestra que tiene un tamaño predeterminado, y una
15 pequeña rueda de goma que tiene una carga predeterminada se hace rodar repetidamente sobre la muestra. A partir de la cantidad de cambio morfológico de la muestra bajo la carga por unidad de tiempo se mide la estabilidad dinámica (ED) de la muestra. El ensayo se realiza a 60 ± 0,5 °C.

Ejemplos 47 a 49 y ejemplos comparativos 20 y 21

20 En los ejemplos 47 a 49 y en los ejemplos comparativos 20 y 21, se produjeron composiciones de asfalto según las formulaciones indicada en la tabla 16. Se añadieron 400 g de asfalto puro 60-80 (fabricado y comercializado por NIPPON OIL COMPANY, Limited, Japón) a una lata metálica que tenía un volumen de 750 ml. La lata metálica que contenía el asfalto puro se colocó en un baño de aceite que tenía una temperatura de 180 °C de modo que el asfalto puro se calentase de modo satisfactorio para que se fundiese el asfalto. Después al asfalto fundido resultante se le
25 añadieron cantidades predeterminadas del copolímero de bloques y del modificador de segundo orden de modo discontinuo mientras se agitaba. Después de finalizar la adición del copolímero de bloques y del modificador de segundo orden, la mezcla resultante se agitó a una velocidad de revoluciones de 5.000 rpm durante 90 minutos, obteniendo con ello una composición de asfalto. Las formulaciones y las propiedades de las composiciones obtenidas se muestran en la tabla 16. En los ejemplos 47 a 49 se empleó el dianhídrido del ácido 1,2,4,5-bencentetracarboxílico como modificador de segundo orden. Además, en el ejemplo 49 y en el ejemplo comparativo
30 21, se utilizó el asfalto puro 80-100 (fabricado y comercializado por NIPPON OIL COMPANY, Limited, Japón) en lugar del asfalto puro 60-80.

Tabla 16

	Ej. 47	Ej. 48		Ej. 49	Ej. comp. 20	Ej. comp. 21
Copolímero de bloques utilizado	1P-26	1P-27		1P-28	1P-27	1P-28
Cantidad de copolímero de bloques (partes en peso)	8	8		8	8	8
Cantidad de asfalto (partes en peso)	100	100		100	100	100
Cantidad de modificador de segundo orden (partes en peso)	0,5	0,5		0,5	0	0
Temperatura de ablandamiento (°C)	102	103		102	101	99
Viscosidad en estado fundido (cP)	270	280		250	280	240
Proporción de penetración (1/10 mm)	48	47		48	47	49
Alargamiento (cm)	47	46		40	50	35
Fuerza de adhesión (gf/10 mm)	570	580		540	260	250
Tensión flexural a bajas temperaturas (kgf/cm ²)	44	46		42	34	32
Estabilidad durante la conservación a altas temperaturas		Diferencia en la temperatura de ablandamiento (°C)				
	30	29		30	34	33

Ejemplo 50 y ejemplos comparativos 22 y 23

En el ejemplo 50 y en los ejemplos comparativos 22 y 23, se produjeron composiciones de asfalto de la misma manera que en el ejemplo 47, excepto que se emplearon las formulaciones indicadas en la tabla 17. Las formulaciones y las propiedades de las composiciones de asfalto producidas se muestran en la tabla 17.

Tabla 17

	Ej. 50	Ej. comp. 22	Ej. comp. 23
Copolímero de bloques utilizado	1P-29	1P-30	1P-31
Cantidad de copolímero de bloques (partes en peso)	8	8	8
Cantidad de asfalto (partes en peso)	100	100	100
Cantidad de modificador de segundo orden (partes en peso)	0,5	0,5	0,5
Temperatura de ablandamiento (°C)	75	55	53
Viscosidad en estado fundido (cP)	310	280	300
Proporción de penetración (1/10 mm)	52	58	60
Alargamiento (cm)	45	47	50
Fuerza de adhesión (gf/10 mm)	310	180	60
Tensión flexural a bajas temperaturas (kgf/cm ²)	26	18	11
Estabilidad durante la conservación a altas temperaturas		Diferencia en la temperatura de ablandamiento (°C)	
	27	29	25

5 Ejemplo 51

Se produjo una composición de asfalto de la misma manera que en el ejemplo 47, excepto que se emplearon 2 partes en peso de anhídrido maleico como modificador de segundo orden. Las propiedades de la composición de asfalto se muestran en la tabla 18.

Ejemplo 52

10 Se produjo una composición de asfalto de la misma manera que en el ejemplo 47, excepto que se empleó el copolímero de bloques 2P-13 como copolímero de bloques. Las propiedades de la composición de asfalto se muestran en la tabla 18.

Ejemplo 53

15 Se produjo una composición de asfalto de la misma manera que en el ejemplo 47, excepto que se empleó el copolímero de bloques 1P-31, el asfalto puro 80-100 y el anhídrido maleico, respectivamente, como copolímero de bloques, asfalto y modificador de segundo orden. Las propiedades de la composición de asfalto se muestran en la tabla 18.

Ejemplo 54

20 Se produjo una composición de asfalto de la misma manera que en el ejemplo 53, excepto que se empleó el copolímero de bloques 2P-14 como copolímero de bloques. Las propiedades de la composición de asfalto se muestran en la tabla 18.

Ejemplo 55

25 Se produjo una composición de asfalto de la misma manera que en el ejemplo 47, excepto que se empleó diisocianato de tolieno como modificador de segundo orden. Las propiedades de la composición de asfalto se muestran en la tabla 18.

Ejemplo 56

5 Se produjo una composición de asfalto de la misma manera que en el ejemplo 47, excepto que se utilizó la siguiente formulación: 100 partes en peso de asfalto puro 60-80 (fabricado y comercializado por NIPPON OIL COMPANY, Limited, Japón), 8 partes en peso del copolímero de bloques modificado de segundo orden 2P-15 (que se había modificado mediante el método en disolución), y 0,1 partes en peso de azufre (nombre comercial: azufre en polvo "GOLDEN FLOWER", fabricado y comercializado por Tsurumi Chemical Co., Japón). Las propiedades de la composición de asfalto se muestran en la tabla 18.

Tabla 18

		Ej. 51	Ej. 52	Ej. 53	Ej. 54	Ej. 55	Ej. 56
Temperatura de ablandamiento (°C)		104	105	91	92	101	91
Viscosidad en estado fundido (cP)		290	350	400	430	360	470
Proporción de penetración (1/10 mm)		46	45	55	50	45	37
Alargamiento (cm)		48	45	65	63	68	81
Fuerza de adhesión (gf/10 mm)		590	630	800	850	600	4130
Tensión flexural a bajas temperaturas (kgf/cm ²)		47	51	55	58	45	11,5
Estabilidad durante la conservación a altas temperaturas	Diferencia en la temperatura de ablandamiento (°C)	28	26	22	29	26	17

Ejemplo 57

10 Se produjo una composición de asfalto de la misma manera que en el ejemplo 47, excepto que se utilizó la siguiente formulación: 100 partes en peso de asfalto puro 60-80 (fabricado y comercializado por NIPPON OIL COMPANY, Limited, Japón), y 8 partes en peso del copolímero de bloques modificado de segundo orden 2P-16 (que se había modificado mediante el método en disolución). Después se produjo una mezcla de pavimento de drenaje utilizando la composición de asfalto. Las propiedades de la composición de asfalto se muestran en la tabla 19, junto con las propiedades de la mezcla de pavimento de drenaje.

15 Ejemplo comparativo 24

Se produjo una composición de asfalto y una mezcla de pavimento de drenaje de la misma manera que en el ejemplo 57, excepto que se empleó el copolímero de bloques no modificado P-20 en lugar del copolímero de bloques modificado de segundo orden 2P-16. Las propiedades de la composición de asfalto y de la mezcla de pavimento de drenaje se muestran en la tabla 19.

20

Tabla 19

		Ej. 57	Ej. comp. 24	
Formulación de la composición de asfalto	Cantidad de copolímero de bloques (partes en peso)	8	8	
	Cantidad de asfalto (partes en peso)	100	100	
Propiedades de la composición de asfalto	Temperatura de ablandamiento (°C)	88	84	
	Viscosidad en estado fundido (cP)	360	390	
	Proporción de penetración (1/10 mm)	35	38	
	Alargamiento (cm)	65	63	
	Propiedades a bajas temperaturas (-10°C)	Estrés flexural (N/mm ²)	9,7	6,7
		Tensión flexural (x 10 ⁻³)	71	48
Estabilidad durante la conservación a alta temperatura	Diferencia en la temperatura de ablandamiento (°C)	20	25	
Propiedades de la mezcla de pavimento de drenaje	Ensayo Cantabro	Proporción de pérdida (%)	12	33
	Ensayo de las marcas de rodadura	Estabilidad dinámica (nº/mm)	7600	6000

A partir de los resultados de los ejemplos 47 a 57 y de los ejemplos comparativos 20 a 24, se descubrió que la composición de asfalto de la presente invención resultaba excelente con respecto no solo al equilibrio de las propiedades del asfalto sino también a la estabilidad durante la conservación a alta temperatura.

5 Ejemplo y ejemplo comparativo con respecto al producto reticulado de la composición de polímeros en bloque modificados

(1) Copolímero de bloques modificado

Los copolímeros de bloques modificados utilizados se muestran en la tabla 20.

10 El copolímero de bloques modificado de segundo orden utilizado en el ejemplo 58 (2P-17) se produjo como sigue. Se hizo reaccionar el polímero vivo P-21 con un modificador que era 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (modificador de primer orden: M1) (es decir, se realizó una modificación de primer orden), en el que el modificador se utilizó en una cantidad equimolar, con relación al n-butillitio utilizado en la polimerización, para obtener con ello una mezcla de reacción que contenía el copolímero de bloques modificado de primer orden resultante. El copolímero de bloques modificado de primer orden en la mezcla de reacción entonces se sometió a una reacción de hidrogenación. A la mezcla de reacción de hidrogenación resultante se le añadió el modificador de segundo orden D1 en una cantidad de 1 mol, con relación a un equivalente del grupo funcional del copolímero de bloques modificado de primer orden, seguido de una reacción (es decir, se realizó una modificación de segundo orden), obteniendo con ello un copolímero de bloques modificado de segundo orden (es decir, 2P-17).

15 El copolímero de bloques modificado de primer orden (1P-34) utilizado en el ejemplo comparativo 25 se produjo de la misma manera que en la producción, descrita anteriormente, del copolímero de bloques modificado de segundo orden 2P-17, excepto que no se realizó una modificación de segundo orden.

(2) Componentes utilizados para preparar el producto reticulado

Sílice: sílice finamente dividido HDK-N200 (fabricado y comercializado por WACKER ASAHIKASEI SILICONE Co., Ltd., Japón).

Resina de polipropileno: Sun Allomer PC600S (fabricado y comercializado por Montell SDK Sunrise Ltd., Japón).

25 Aceite de parafina: aceite de proceso Diana PW380 (fabricado y comercializado por Idemitsu Kosan Co., Ltd., Japón).

Peróxido orgánico: PERHEXA 25B (fabricado y comercializado por NOF CORPORATION, Japón).

Acelerante de la vulcanización: divinilbenceno.

(3) Mediciones de las propiedades (resistencia a la tracción (MPa) y alargamiento de tracción (%))

30 Propiedades de tracción: las propiedades de tracción se miden según JIS K6251 (en el que se emplea una pesa nº 3 y la velocidad de esfuerzo de tracción es de 500 mm/min).

Ejemplo 58 y ejemplo comparativo 25

35 En el ejemplo 58 y en el ejemplo comparativo 25 se produjeron productos reticulados según las formulaciones indicadas en la tabla 20. Se mezclaron 20 partes en peso de sílice, 48 partes en peso de polipropileno y 72 partes en peso de aceite de parafina, así como 100 partes en peso del copolímero de bloques modificado mediante un mezclador Henschel. La mezcla resultante se amasó en estado fundido y se extrusionó mediante un extrusor de doble huso de ϕ 30 mm bajo condiciones en las que la temperatura del cilindro era de 220 °C, obteniendo con ello una composición. La composición obtenida entonces se sometió a una reticulación dinámica de la siguiente manera. A la composición obtenida se le añadió un agente vulcanizante. La mezcla resultante se amasó en estado fundido y se extrusionó mediante un extrusor de doble huso de ϕ 30 mm para realizar una vulcanización, obteniendo con ello un producto reticulado. Las propiedades de los productos reticulados obtenidos se muestran en la tabla 20.

Tabla 20

		Ej. 58	Ej. comp. 25	
Copolímero de bloques	Tipo de copolímero de bloques modificado	2P-17	1P-34	
	Tipo de polímero vivo	P-21	P-21	
	Modificación de primer orden	Modificador de primer orden (mol/Li)	M1 (1,0)	M1 (1,0)
		Prop. de fracciones de copolímeros de bloques no modificados (% en peso)	25	25
	Hidrogenación	Catalizador de la hidrogenación	II	II
		Proporción de hidrogenación (%)	85	85
	Modificación de segundo orden	Modificador de segundo orden (mol/Li)	D1 (1,0)	-
		Método de modificación	amasado en estado fundido	-
Formulación del producto reticulado (partes en peso)	Copolímero de bloques	100	100	
	Sílice	20	20	
	Polipropileno	48	48	
	Aceite PW90	72	72	
	Peróxido de oxígeno	0,5	0,5	
	Acelerante de la vulcanización	4	4	
Propiedades del producto reticulado	Resistencia a la tracción (MPa)	8,5	7,0	
	Alargamiento de tracción (%)	200	150	
Modificador de primer orden: M1: 1,3-dimetil-2 imidazolidinona				
Modificador de segundo orden: D1: anhídrido maleico				

Ejemplos 59 a 64

5

En los ejemplos 59 a 64, utilizando los copolímeros de bloques modificados de primer orden y los copolímeros de bloques modificados de segundo orden que se muestran en la tabla 21, se produjeron composiciones de resina de la misma manera que en los ejemplos 9 a 13, excepto que se emplearon las formulaciones indicadas en la tabla 22. Las propiedades de las composiciones de resina producidas se muestran en la tabla 22, junto con las formulaciones de las composiciones de resina.

Tabla 21

Modificación de primer orden	Copolímero de bloques	Modificación de primer orden (mol/Li)	Hidrogenación		Peso molecular (Pm) (x 10.000)	Modificación de segundo orden	
			Catalizador de la hidrogenación	Proporción de hidrogenación (%)		Modificador de segundo orden (mol/Li)	Método de modificación
Modificación de primer orden	1P-35	M1 (1,0)	II	80	4,6	-	-
	1P-36	M1 (1,0)	II	80	4,1	-	-
Modificación de segundo orden	2P-18	-	-	-	-	D1 (2,0)	amasado en estado fundido
	2P-19	-	-	-	-	D1 (2,0)	amasado en estado fundido

Modificador de primer orden:

M1: 1,3-dimetil-2-imidazolidinona

Modificador de segundo orden:

D1: anhídrido maleico

Tabla 22

	Formulación (partes en peso)			Módulo flexural (MPa)	Resistencia al impacto Izod (J/m)
	Resina que contiene un grupo funcional	Copolímero de bloques	Modificador de segundo orden *1		
Ej. 59	PET 80	2P-18 20	-	1730	340
Ej. 60	PET 80	2P-19 20	-	1710	370
Ej. 61	PET 80	1P-35 20	D1 0,06	1700	370
Ej. 62	poliamida 80	2P-18 20	-	1800	620
Ej. 63	poliamida 80	2P-19 20	-	1780	500
Ej. 64	poliamida 80	1P-36 20	D1 0,06	1760	570

*1 Modificador de segundo orden: D1: anhídrido maleico

Ejemplo 65 y 66 y ejemplo comparativo 26

5 En los ejemplos 65 y 66 y en el ejemplo comparativo 26, con respecto a los copolímeros de bloques modificados de segundo orden que aparecen en la tabla 23, la fuerza de despegado se midió como sigue. El copolímero de bloques modificado de segundo orden se conformó en una película que tenía un espesor de aproximadamente 100 μm . La película del polímero se precalentó sobre un sustrato durante 5 minutos a una temperatura predeterminada indicada en la tabla 24, y después se presionó sobre el sustrato (carga: 1 kg/cm^2) durante 5 minutos para que la película se adhiriese al sustrato (utilizándose una placa de aluminio, una película de PET y una lona de modo individual como sustrato). Después, la película de polímero adherida se despegó del sustrato con una velocidad de despegado de 10 200 mm/min. Los resultados de la medición de la fuerza de despegado se muestran en la tabla 24.

Tabla 23

Modificación de segundo orden	Copolímero de bloques	Modificación de primer orden		Hidrogenación		Modificación de segundo orden	
		Modificador de primer orden (mol/Li) *1	Catalizador de la hidrogenación	Proporción de hidrogenación (%)	Modificador de segundo orden (mol/Li)	Método de modificación	
2P-20	1P-1	-	-	-	D1 (1,0)	amasado en estado fundido	
2P-21 *2	P-1	M4 (1,0)	II	98	D1 (1,0)	amasado en estado fundido	
2P-22 *2	P-1	óxido de propileno (1,0)	II	98	D1 (1,0)	amasado en estado fundido	

*1) Modificador de primer orden:

M4: 1-metil-2-pirrolidona

*2) 2P-21 y 2P-22 se produjeron como sigue. P-1 se sometió a una modificación de primer orden utilizando un modificador de primer orden (indicado en la tabla 23) para obtener un copolímero de bloques modificado de primer orden. Después, el copolímero de bloques modificado de primer orden obtenido se hidrogenó, seguido de una modificación de segundo orden utilizando un modificador de segundo orden (indicado en la tabla 23), obteniendo con ello un copolímero de bloques modificado de segundo orden (2P-21 o 2P-22).

Tabla 24

	Copolímero de bloques	Temperatura de adhesión (°C)	Fuerza de despegado (gf/cm)		
			Placa de aluminio (100 μ m)	Película de PET (50 μ m)	Lona
Ej. 65	2P-20	150	-	610	-
		200	4010	-	4540
Ej. 66	2P-21	150	-	550	-
		200	2900	-	6330
Ej. comp. 26	2P-22	150	-	400	-
		200	1170	-	3300

Ejemplo 67

5 Se produjo un copolímero de bloques modificado de primer orden de la misma manera que en la producción del copolímero de bloques modificado de primer orden 1P-12 (indicado en la tabla 5), excepto que el polímero vivo P-8 se hizo reaccionar con un modificador que era N-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamida (modificador M5), en el que el modificador se utilizó en una cantidad equimolar con relación al n-butillitio utilizado en la polimerización. Después se produjo una composición de polímeros piroretardante de la misma manera que en el ejemplo 20, excepto que se empleó el copolímero de bloques modificado de primer orden producido anteriormente, en lugar de 1P-12. La composición de polímeros piroretardante producida tenía las mismas excelentes propiedades (resistencia en la rotura, alargamiento en la rotura e índice de oxígeno) que las de la composición de polímeros piroretardante obtenida en el ejemplo 20.

Aplicabilidad industrial

15 La composición de polímeros que contiene copolímeros de bloques modificados de segundo orden de la presente invención, así como una resina termoplástica y/o un polímero gomoso, muestra un excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto. Mediante moldeado por inyección o moldeado por extrusión, esta composición de polímeros puede tomar la forma de diversos artículos conformados. Los artículos conformados puede utilizarse de modo ventajoso en diversos campos, tales como los campos de las partes de automóviles (partes interiores y exteriores de automóviles), diversos recipientes (tales como envases para alimentos), partes para aparatos eléctricos domésticos, partes para equipos médicos, partes industriales, y juguetes. Además, utilizando el copolímero de bloques modificado de segundo orden en combinación con un componente apropiado seleccionado de diversos componentes, tales como una carga inorgánica, un agente que imparte pegajosidad, y un asfalto, puede obtenerse una composición de polímeros que tenga excelentes propiedades adecuadas para diversos campos de aplicación, dependiendo del componente seleccionado.

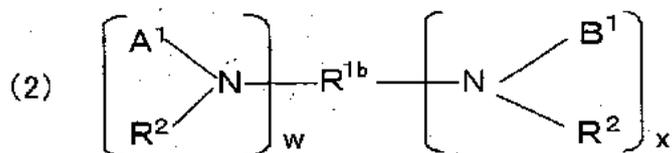
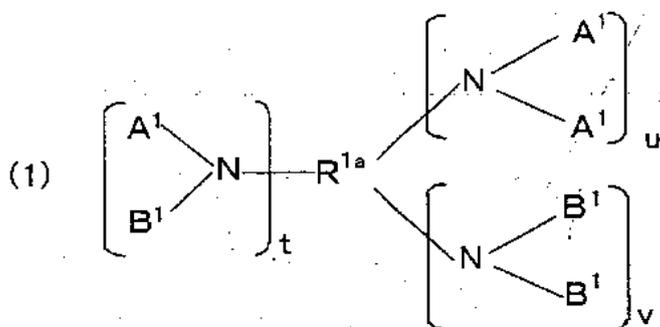
REIVINDICACIONES

1.- Un copolímero de bloques modificado, que comprende:

5 un copolímero de bloques de base que comprende al menos un bloque de polímero (A) formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y al menos un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, siendo las cantidades de dichas unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de dichas unidades monoméricas de dieno conjugado en dicho copolímero de bloques de base, respectivamente, del 5% al 95% en peso y del 95% al 5% en peso, basado en el peso total de dichas unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de dichas unidades monoméricas de dieno conjugado, y

10 un grupo modificador que contiene un grupo funcional, unido a dicho copolímero de bloques de base, estando dicho copolímero de bloques de base no hidrogenado o al menos parcialmente hidrogenado,

en el que dicho copolímero de bloques modificado se representa mediante una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las siguientes fórmulas (1) a (5):



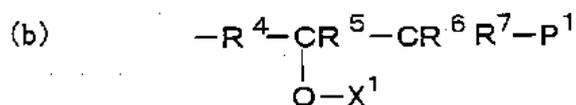
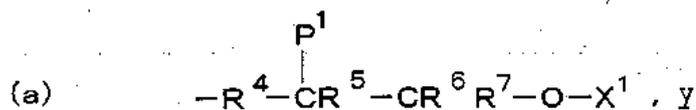
15 (3) $C^1-NR^3-D^1$,

(4) C^1-D^1, y

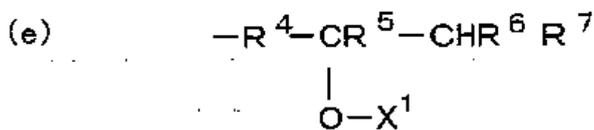
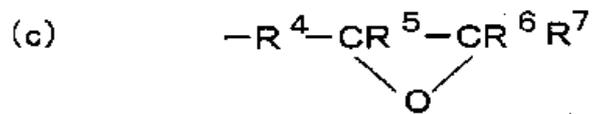
(5) E^1-F^1

en las que:

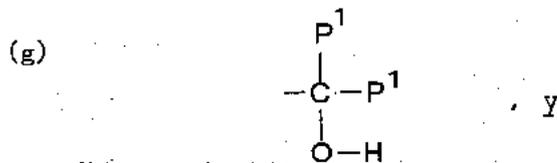
A^1 representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (a) y (b):



B¹ representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (c) a (e):

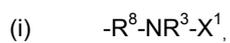


C¹ representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (f) a (h):



5

D¹ representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (i):

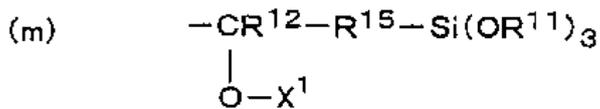
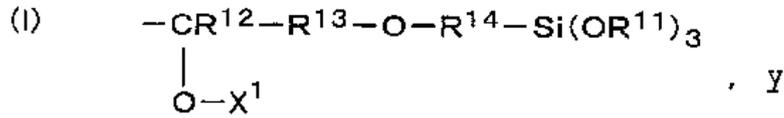
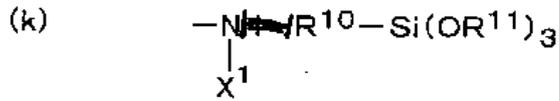


E¹ representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (j):



10

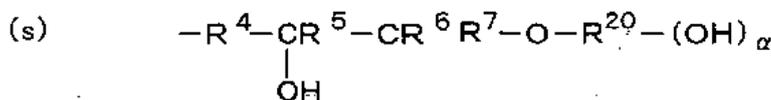
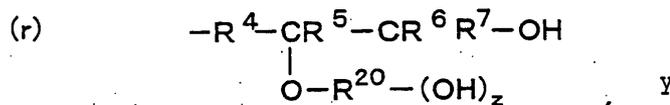
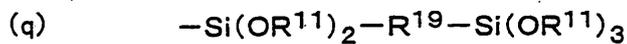
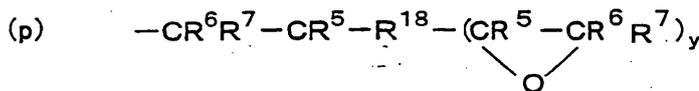
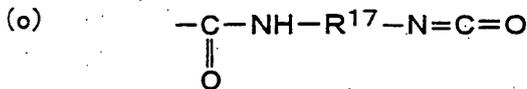
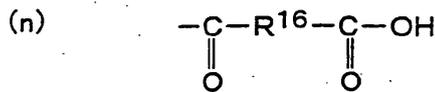
F¹ representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (k) a (m):



en las que:

X¹ representa una unidad que se selecciona del grupo que consiste en una unidad representada por una cualquiera de las fórmulas (n) a (s) mencionadas a continuación, y una unidad que tiene un grupo anhídrido de ácido,

5



en las que, en las fórmulas (1) a (3), y (a) a (s):

N representa un átomo de nitrógeno, Si representa un átomo de silicio, O representa un átomo de oxígeno, C representa un átomo de carbono, y H representa un átomo de hidrógeno,

P¹ representa el copolímero de bloques de base,

5 R^{1a} representa un grupo hidrocarbonado C₁-C₄₈ alifático trivalente,

cada uno de R^{1b}, R⁴, R⁸ a R¹⁰ y R¹³ a R²⁰ representa independientemente un grupo alqueno C₁-C₄₈,

cada uno de R², R³ y R¹¹ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₄₈, un grupo arilo C₆-C₄₈, un grupo alquilarilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, un grupo aralquilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, o un grupo cicloalquilo C₃-C₄₈,

10 en las que cada uno de R^{1a}, R^{1b}, R³, R⁴, R⁸ a R¹⁰, R¹³ a R¹⁵ y R¹⁷ a R²⁰ opcional e independientemente tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano C₁-C₂₄,

15 cada uno de R⁵ a R⁷ y R¹² representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄₈, un grupo arilo C₆-C₄₈, un grupo alquilarilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, un grupo aralquilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, o un grupo cicloalquilo C₃-C₄₈,

20 en las que cada uno de R^{1a}, R^{1b}, R² a R⁴ y R⁸ a R²⁰ opcional e independientemente tiene unido al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, y un átomo de silicio, estando dicho al menos un átomo unido en una forma distinta de un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano, y

cada uno de t, u, v y x es independientemente un número entero de 0 o mayor, con la condición de que ambos t y u no son simultáneamente 0, y que cada uno de w, y, z y α es independientemente un número entero de 1 o mayor.

2.- El copolímero de bloques modificado según la reivindicación 1, que se representa mediante la fórmula (1).

25 3.- El copolímero de bloques modificado según la reivindicación 1, que se representa mediante la fórmula (2).

4.- El copolímero de bloques modificado según la reivindicación 1, que se representa mediante la fórmula (3).

5.- El copolímero de bloques modificado según la reivindicación 1, que se representa mediante la fórmula (4).

6.- El copolímero de bloques modificado según la reivindicación 1, que se representa mediante la fórmula (5).

30 7.- Una composición de polímeros modificados o semimodificados, comprendiendo dicha composición de polímeros modificados:

del 1% al 99% en peso, basado en el peso total de los componentes (I) y (II), de (I) el copolímero de bloques modificado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y

del 99% al 1% en peso, basado en el peso total de los componentes (I) y (II), de (II) al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en una resina termoplástica y un polímero gomoso; y

35 comprendiendo dicha composición de polímeros semimodificados:

del 1% al 99% en peso, basado en el peso total de los componentes (I-1) y (II), de (I-1) un copolímero de bloques semimodificado que comprende:

40 un copolímero de bloques de base que comprende al menos un bloque de polímero (A) formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y al menos un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, siendo las cantidades de dichas unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de dichas unidades monoméricas de dieno conjugado en dicho copolímero de bloques de base, respectivamente, del 5% al 95% en peso y del 95% al 5% en peso, basado en el peso total de dichas unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de dichas unidades monoméricas de dieno conjugado, y

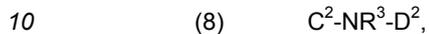
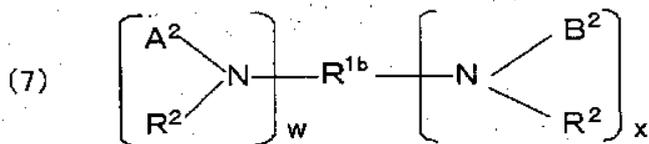
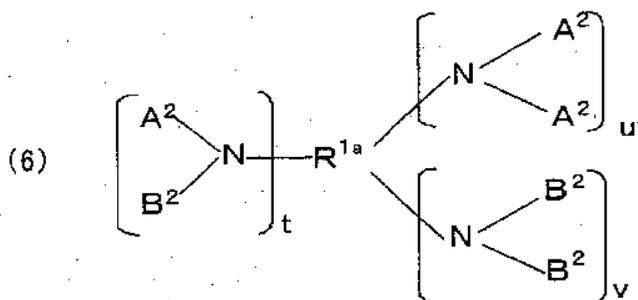
45 un grupo modificador de primer orden que contiene un grupo funcional, unido a dicho copolímero de bloques de base,

estando dicho copolímero de bloques de base no hidrogenado o al menos parcialmente hidrogenado,

en el que dicho copolímero de bloques semimodificado (I-1) se representa mediante una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las fórmulas (6) a (10) mencionadas a continuación,

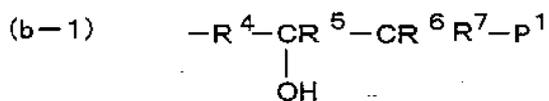
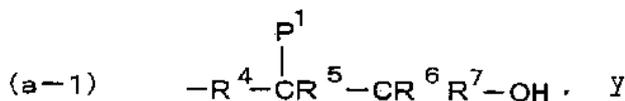
del 99% al 1% en peso, basado en el peso total de los componentes (I-1) y (II), de (II) al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en una resina termoplástica y un polímero gomoso, y

5 de 0,01 a 20 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del total de los componentes (I-1) y (II), de (III) un modificador de segundo orden que tiene un grupo funcional que es reactivo con dicho grupo funcional de dicho grupo modificador de primer orden de dicho copolímero de bloques semimodificado (I-1),

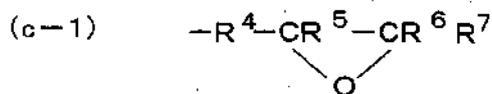


en las que:

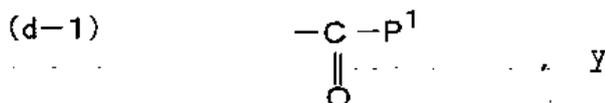
15 A² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (a-1) y (b-1):



B² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (c-1):



C² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (d-1) y (e-1):



5

D² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (f-1):

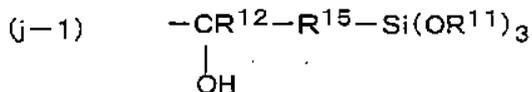
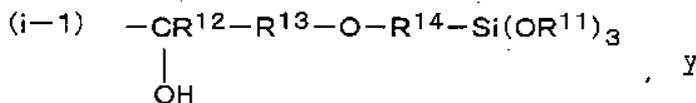
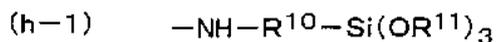


E² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (g-1):



10

F² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (h-1) a (j-1):



en las que, en las fórmulas (6) a (8), y (a-1) a (j-1):

N representa un átomo de nitrógeno, Si representa un átomo de silicio, O representa un átomo de oxígeno, C representa un átomo de carbono, y H representa un átomo de hidrógeno,

15

P¹ representa el copolímero de bloques de base,

R^{1a} representa un grupo hidrocarbonado C₁-C₄₈ alifático trivalente,

cada uno de R^{1b}, R⁴, R⁸ a R¹⁰ y R¹³ a R²⁰ representa independientemente un grupo alquileno C₁-C₄₈,

cada uno de R^2 , R^3 y R^{11} representa independientemente un grupo alquilo C_1-C_{48} , un grupo arilo C_6-C_{48} , un grupo alquilarilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , un grupo aralquilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , o un grupo cicloalquilo C_3-C_{48} ,

5 en las que cada uno de R^{1a} , R^{1b} , R^3 , R^4 , R^8 a R^{10} y R^{13} a R^{15} opcional e independientemente tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano C_1-C_{24} ,

cada uno de R^5 a R^7 y R^{12} representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{48} , un grupo arilo C_6-C_{48} , un grupo alquilarilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , un grupo aralquilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , o un grupo cicloalquilo C_3-C_{48} ,

10 en las que cada uno de R^{1a} , R^{1b} , R^2 a R^4 y R^8 a R^{15} opcional e independientemente tiene unido al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, y un átomo de silicio, estando dicho al menos un átomo unido en una forma distinta de un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano, y

15 cada uno de t , u , v y x es independientemente un número entero de 0 o mayor, con la condición de que ambos t y u no son simultáneamente 0, y w es un número entero de 1 o mayor.

8.- La composición de polímeros según la reivindicación 7, en la que dicha resina termoplástica en el componente (II) es una resina termoplástica que contiene un grupo funcional, y dicho polímero gomoso en el componente (II) es un polímero gomoso que contiene un grupo funcional.

20 9.- La composición de polímeros según la reivindicación 8, en la que:

dicha resina termoplástica que contiene un grupo funcional comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en una resina de poliéster, una resina de poliamida, una resina de policarbonato, una resina de poliuretano, una resina de poli(fenilén éter) y una resina de poli(oximetilén éster), y

25 dicho polímero gomoso que contiene un grupo funcional comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un elastómero de olefina y un elastómero de estireno, cada uno de los cuales contiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo anhídrido de ácido, un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo epoxi y un grupo amino.

30 10.- La composición de polímeros según la reivindicación 8 ó 9, en la que dicho grupo funcional de dicho modificador de segundo orden (III) es reactivo con dicho grupo funcional de dicho grupo modificador de primer orden de dicho copolímero de bloques semimodificado (I-1) y con dicho grupo funcional de dicho componente (II).

11.- La composición de polímeros según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en la que dicho grupo funcional de dicho modificador de segundo orden (III) comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un grupo carboxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo isocianato, un grupo epoxi y un grupo alcoxisilano.

35 12.- Una composición de polímeros piroretardante, que comprende:

100 partes en peso de (I) el copolímero de bloques modificado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, de 10 a 2000 partes en peso de (VI) una carga inorgánica, y de 0 a 1000 partes en peso de un polímero olefínico.

13.- Una composición de polímeros piroretardante, que comprende:

40 100 partes en peso de la composición de polímeros modificados o semimodificados de la reivindicación 7, y de 10 a 2000 partes en peso de (VI) una carga inorgánica.

14.- Un producto reticulado obtenido sometiendo un material reticulable a un amasado en estado fundido en presencia de un agente vulcanizante,

45 siendo dicho material reticulable un miembro seleccionado del grupo que consiste en (i) un material de polímero modificado, y (ii) la composición de polímeros semimodificados de la reivindicación 7, comprendiendo dicho material de polímero modificado (i):

del 10% al 100% en peso, basado en el peso total de los componentes (I) y (II), de (I) el copolímero de bloques modificado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y

del 90% al 0% en peso, basado en el peso total de los componentes (I) y (II), de (II) al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en una resina termoplástica y un polímero gomoso.

15.- Una composición adhesiva que contiene polímeros modificados o semimodificados, comprendiendo dicha composición adhesiva que contiene polímeros modificados:

5 100 partes en peso de (I) el copolímero de bloques modificado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y de 20 a 400 partes en peso de (VIII) un agente que imparte pegajosidad; y comprendiendo dicha composición adhesiva que contiene polímeros semimodificados: 100 partes en peso de (I-1) un copolímero de bloques semimodificado que comprende:

10 un copolímero de bloques de base que comprende al menos un bloque de polímero (A) formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y al menos un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, siendo las cantidades de dichas unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de dichas unidades monoméricas de dieno conjugado en dicho copolímero de bloques de base, respectivamente, del 5% al 95% en peso y del 95% al 5% en peso, basado en el peso total de dichas unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de dichas unidades monoméricas de dieno conjugado, y

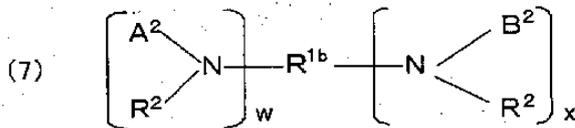
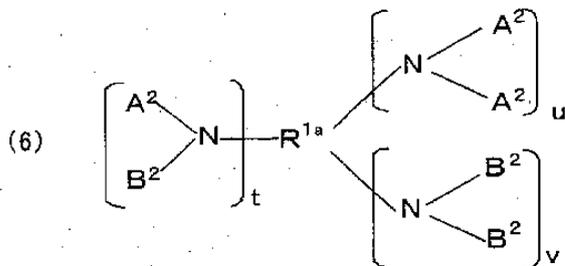
un grupo modificador de primer orden que contiene un grupo funcional, unido a dicho copolímero de bloques de base,

estando dicho copolímero de bloques de base no hidrogenado o al menos parcialmente hidrogenado,

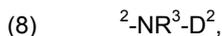
20 en el que dicho copolímero de bloques semimodificado (I-1) se representa mediante una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las fórmulas (6) a (10) mencionadas a continuación,

de 20 a 400 partes en peso de (VIII) un agente que imparte pegajosidad, y

de 0,01 a 20 partes en peso de (III) un modificador de segundo orden que tiene un grupo funcional que es reactivo con dicho grupo funcional de dicho grupo modificador de primer orden de dicho copolímero de bloques semimodificado (I-1),

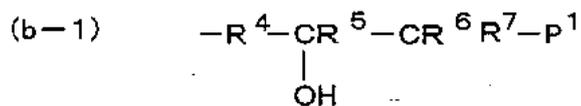
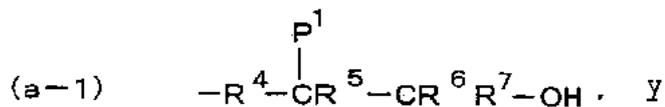


25

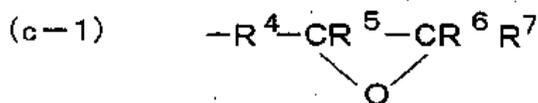


en las que:

30 A^2 representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (a-1) y (b-1):

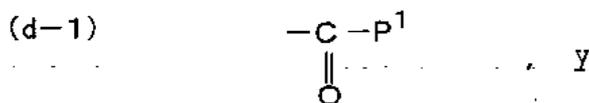


B² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (c-1):

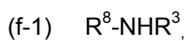


5

C² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (d-1) y (e-1):



D² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (f-1):

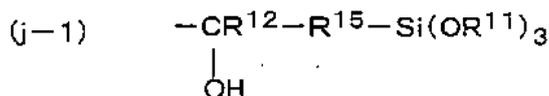
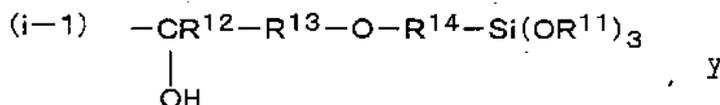
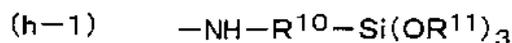


E² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (g-1):

10



F² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (h-1) a (j-1):



en las que, en las fórmulas (6) a (8), y (a-1) a (j-1):

N representa un átomo de nitrógeno, Si representa un átomo de silicio, O representa un átomo de oxígeno, C representa un átomo de carbono, y H representa un átomo de hidrógeno,

5 P^1 representa el copolímero de bloques de base,

R^{1a} representa un grupo hidrocarbonado C_1-C_{48} alifático trivalente,

cada uno de R^{1b} , R^4 , R^8 a R^{10} y R^{13} a R^{20} representa independientemente un grupo alquileo C_1-C_{48} ,

10 cada uno de R^2 , R^3 y R^{11} representa independientemente un grupo alquilo C_1-C_{48} , un grupo arilo C_6-C_{48} , un grupo alquilarilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , un grupo aralquilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , o un grupo cicloalquilo C_3-C_{48} ,

en las que cada uno de R^{1a} , R^{1b} , R^3 , R^4 , R^8 a R^{10} y R^{13} a R^{15} opcional e independientemente tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano C_1-C_{24} ,

15 cada uno de R^5 a R^7 y R^{12} representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{48} , un grupo arilo C_6-C_{48} , un grupo alquilarilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , un grupo aralquilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , o un grupo cicloalquilo C_3-C_{48} ,

20 en las que cada uno de R^{1a} , R^{1b} , R^2 a R^4 y R^8 a R^{15} opcional e independientemente tiene unido al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, y un átomo de silicio, estando dicho al menos un átomo unido en una forma distinta de un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano, y

cada uno de t, u, v y x es independientemente un número entero de 0 o mayor, con la condición de que ambos t y u no son simultáneamente 0, y w es un número entero de 1 o mayor.

25 16.- La composición adhesiva según la reivindicación 15, en la que dicho grupo funcional de dicho modificador de segundo orden (III) comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un grupo carboxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo isocianato, un grupo epoxi y un grupo alcoxisilano.

17.- Una película adhesiva para proteger una superficie, que se obtiene formando una capa adhesiva sobre una película de resina,

30 comprendiendo dicha capa adhesiva una composición adhesiva que contiene polímeros modificados o semimodificados, comprendiendo dicha composición adhesiva que contiene polímeros modificados:

100 partes en peso de (I) el copolímero de bloques modificado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y de 3 a 200 partes en peso de (VIII) un agente que imparte pegajosidad; y

comprendiendo dicha composición adhesiva que contiene polímeros semimodificados:

100 partes en peso de (I-1) un copolímero de bloques semimodificado, que comprende:

5 un copolímero de bloques de base que comprende al menos un bloque de polímero (A) formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y al menos un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, siendo las cantidades de dichas unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de dichas unidades monoméricas de dieno conjugado en dicho copolímero de bloques de base, respectivamente, del 5% al 95% en peso y del 95% al 5% en peso, basado en el peso total de dichas unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de dichas unidades monoméricas de dieno conjugado, y

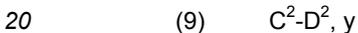
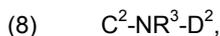
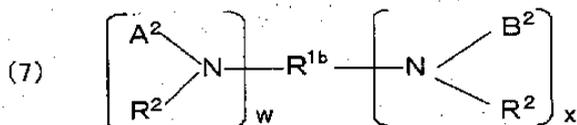
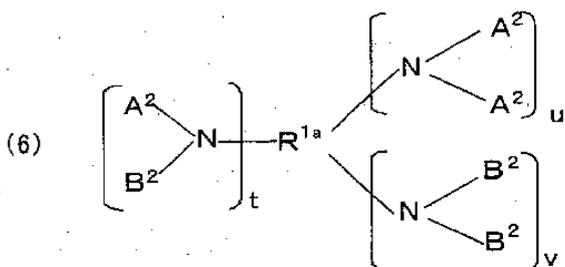
10 un grupo modificador de primer orden que contiene un grupo funcional, unido a dicho copolímero de bloques de base,

estando dicho copolímero de bloques de base no hidrogenado o al menos parcialmente hidrogenado,

en el que dicho copolímero de bloques semimodificado (I-1) se representa mediante una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las fórmulas (6) a (10) mencionadas a continuación,

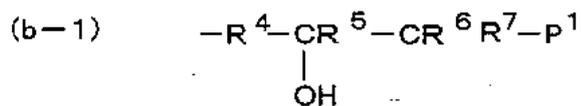
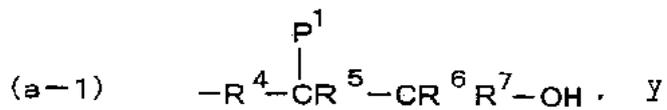
de 3 a 200 partes en peso de (VIII) un agente que imparte pegajosidad, y

15 de 0,01 a 20 partes en peso de (III) un modificador de segundo orden que tiene un grupo funcional que es reactivo con dicho grupo funcional de dicho grupo modificador de primer orden de dicho copolímero de bloques semimodificado (I-1),

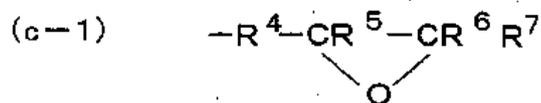


en las que:

A^2 representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (a-1) y (b-1):

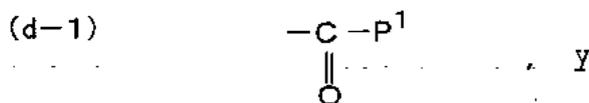


B² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (c-1):

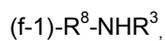


5

C² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (d-1) y (e-1):



D² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (f-1):

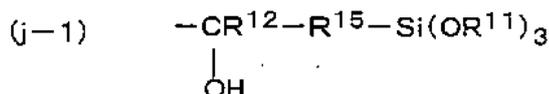
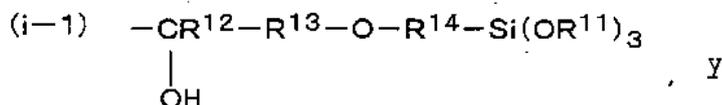
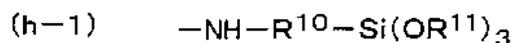


E² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (g-1):



F² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (h-1) a (j-1):

10



en las que, en las fórmulas (6) a (8), y (a-1) a (j-1):

N representa un átomo de nitrógeno, Si representa un átomo de silicio, O representa un átomo de oxígeno, C representa un átomo de carbono, y H representa un átomo de hidrógeno,

5 P^1 representa el copolímero de bloques de base,

R^{1a} representa un grupo hidrocarbonado C_1-C_{48} alifático trivalente,

cada uno de R^{1b} , R^4 , R^8 a R^{10} y R^{13} a R^{20} representa independientemente un grupo alquileo C_1-C_{48} ,

10 cada uno de R^2 , R^3 y R^{11} representa independientemente un grupo alquilo C_1-C_{48} , un grupo arilo C_6-C_{48} , un grupo alquilarilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , un grupo aralquilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , o un grupo cicloalquilo C_3-C_{48} ,

en las que cada uno de R^{1a} , R^{1b} , R^3 , R^4 , R^8 a R^{10} y R^{13} a R^{15} opcional e independientemente tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano C_1-C_{24} ,

15 cada uno de R^5 a R^7 y R^{12} representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{48} , un grupo arilo C_6-C_{48} , un grupo alquilarilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , un grupo aralquilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , o un grupo cicloalquilo C_3-C_{48} ,

20 en las que cada uno de R^{1a} , R^{1b} , R^2 a R^4 y R^8 a R^{15} opcional e independientemente tiene unido al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, y un átomo de silicio, estando dicho al menos un átomo unido en una forma distinta de un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano, y

cada uno de t, u, v y x es independientemente un número entero de 0 o mayor, con la condición de que ambos t y u no son simultáneamente 0, y w es un número entero de 1 o mayor.

25 18.- Una composición de asfalto que contiene polímeros modificados o semimodificados, comprendiendo dicha composición de asfalto que contiene polímeros modificados:

de 0,5 a 50 partes en peso de (I) el copolímero de bloques modificado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y

100 partes en peso de (IX) un asfalto; y

30 comprendiendo dicha composición de asfalto que contiene polímeros semimodificados:

de 0,5 a 50 partes en peso de (I-1) un copolímero de bloques semimodificado que comprende:

35 un copolímero de bloques de base que comprende al menos un bloque de polímero (A) formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y al menos un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, siendo las cantidades de dichas unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de dichas unidades monoméricas de dieno conjugado en dicho copolímero de bloques de base, respectivamente, del 5% al 95% en peso y

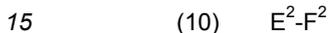
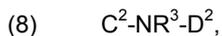
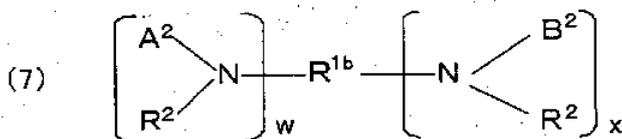
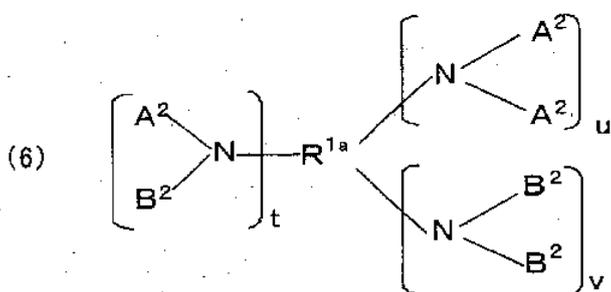
del 95% al 5% en peso, basado en el peso total de dichas unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de dichas unidades monoméricas de dieno conjugado, y un grupo modificador de primer orden que contiene un grupo funcional, unido a dicho copolímero de bloques de base,

5 estando dicho copolímero de bloques de base no hidrogenado o al menos parcialmente hidrogenado,

en el que dicho copolímero de bloques semimodificado (I-1) se representa mediante una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las fórmulas (6) a (10) mencionadas a continuación,

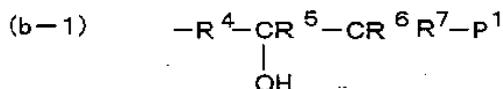
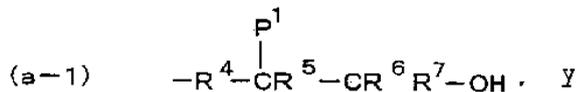
100 partes en peso de (IX) un asfalto, y

10 de 0,01 a 5 partes en peso de (III) un modificador de segundo orden que tiene un grupo funcional que es reactivo con dicho grupo funcional de dicho grupo modificador de primer orden de dicho copolímero de bloques semimodificado (I-1),

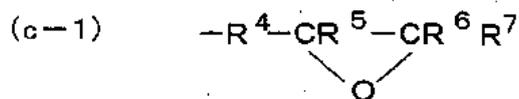


en las que:

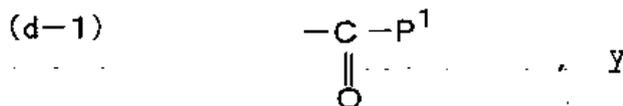
A^2 representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (a-1) y (b-1):



20 B^2 representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (c-1):



C² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (d-1) y (e-1):



5

D² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (f-1):

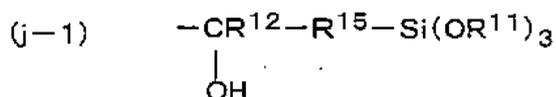
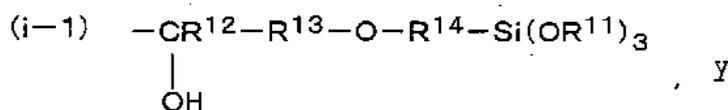
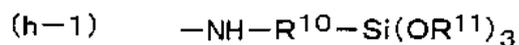


E² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (g-1):



10

F² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (h-1) a (j-1):



en las que, en las fórmulas (6) a (8), y (a-1) a (j-1):

N representa un átomo de nitrógeno, Si representa un átomo de silicio, O representa un átomo de oxígeno, C representa un átomo de carbono, y H representa un átomo de hidrógeno,

15

P¹ representa el copolímero de bloques de base,

R^{1a} representa un grupo hidrocarbonado C₁-C₄₈ alifático trivalente,

cada uno de R^{1b}, R⁴, R⁸ a R¹⁰ y R¹³ a R²⁰ representa independientemente un grupo alquileo C₁-C₄₈,

cada uno de R^2 , R^3 y R^{11} representa independientemente un grupo alquilo C_1-C_{48} , un grupo arilo C_6-C_{48} , un grupo alquilarilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , un grupo aralquilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , o un grupo cicloalquilo C_3-C_{48} ,

5 en las que cada uno de R^{1a} , R^{1b} , R^3 , R^4 , R^8 a R^{10} y R^{13} a R^{15} opcional e independientemente tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano C_1-C_{24} ,

cada uno de R^5 a R^7 y R^{12} representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{48} , un grupo arilo C_6-C_{48} , un grupo alquilarilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , un grupo aralquilo formado por alquilo C_1-C_{48} y arilo C_6-C_{48} , o un grupo cicloalquilo C_3-C_{48} ,

10 en las que cada uno de R^{1a} , R^{1b} , R^2 a R^4 y R^8 a R^{15} opcional e independientemente tiene unido al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, y un átomo de silicio, estando dicho al menos un átomo unido en una forma distinta de un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano, y

15 cada uno de t, u, v y x es independientemente un número entero de 0 o mayor, con la condición de que ambos t y u no son simultáneamente 0, y w es un número entero de 1 o mayor.

19.- Un pavimento de drenaje que comprende una carretera, y formada sobre ésta, una capa de pavimento de drenaje que tiene una pluralidad de huecos para el drenaje,

comprendiendo dicha capa de pavimento de drenaje una pluralidad de agregados y un ligante,

20 comprendiendo dicho ligante la composición de asfalto que contiene polímeros modificados o semimodificados de la reivindicación 18.

20.- El pavimento de drenaje según la reivindicación 19, en el que dicha capa de pavimento de drenaje tiene una proporción de huecos del 5% al 35%.

21.- Un método para producir el copolímero de bloques modificado de la reivindicación 1, que comprende:

25 (1) proporcionar un copolímero de bloques modificado de primer orden que comprende:

un copolímero de bloques de base que comprende al menos un bloque de polímero (A) formado principalmente por unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y al menos un bloque de polímero (B) formado principalmente por unidades monoméricas de dieno conjugado, siendo las cantidades de dichas unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de dichas unidades monoméricas de dieno conjugado en dicho copolímero de bloques de base, respectivamente, del 5% al 95% en peso y del 95% al 5% en peso, basado en el peso total de dichas unidades monoméricas de hidrocarburo aromático de vinilo y de dichas unidades monoméricas de dieno conjugado, y

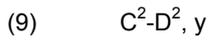
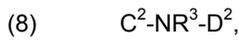
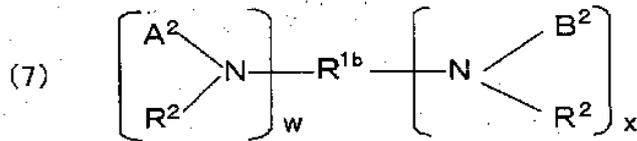
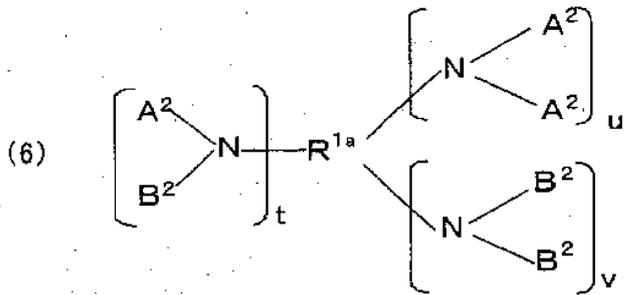
30 un grupo modificador de primer orden que contiene un grupo funcional, unido a dicho copolímero de bloques de base,

35 estando dicho copolímero de bloques de base no hidrogenado o al menos parcialmente hidrogenado,

en el que dicho copolímero de bloques modificado de primer orden se produce mediante un proceso en el que un copolímero de bloques de base que tiene un terminal vivo se produce mediante una polimerización aniónica viva, y un modificador de primer orden que contiene un grupo funcional se une mediante adición a dicho terminal vivo de dicho copolímero de bloques de base para obtener un copolímero de bloques modificado de primer orden, opcionalmente seguido de una hidrogenación parcial o completa del copolímero de bloques modificado de primer orden obtenido, en el que dicho copolímero de bloques modificado de primer orden se representa mediante una fórmula seleccionada del grupo que consiste en las fórmulas (6) a (10) mencionadas a continuación, y

45 (2) hacer reaccionar dicho copolímero de bloques modificado de primer orden con un modificador de segundo orden, en el que dicho modificador de segundo orden tiene un grupo funcional que es reactivo con dicho grupo funcional de dicho grupo modificador de primer orden de dicho copolímero de bloques modificado de primer orden, y en el que dicho modificador de segundo orden se utiliza en una cantidad de 0,3 a 10 moles, con relación a un equivalente de dicho grupo funcional de dicho grupo modificador de primer orden de dicho copolímero de bloques modificado de primer orden,

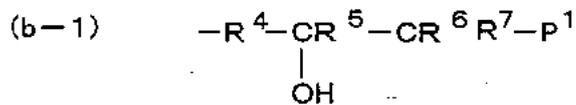
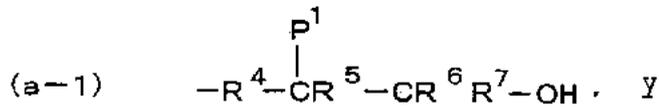
50 obteniendo con ello un copolímero de bloques modificado de segundo orden,



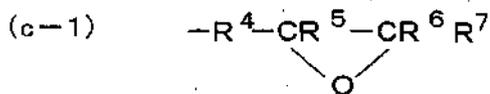
5

en las que:

A² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (a-1) y (b-1):

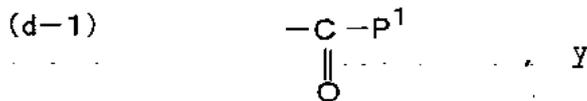


B² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (c-1):



10

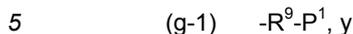
C² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (d-1) y (e-1):



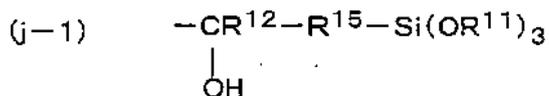
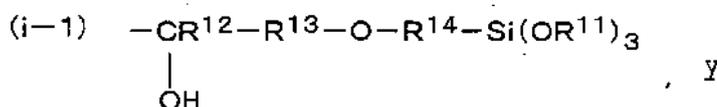
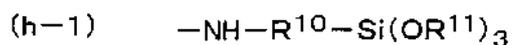
D² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (f-1):



E² representa una unidad que se representa mediante la siguiente fórmula (g-1):



F² representa una unidad que se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas (h-1) a (j-1):



en las que, en las fórmulas (6) a (8), y (a-1) a (j-1):

10 N representa un átomo de nitrógeno, Si representa un átomo de silicio, O representa un átomo de oxígeno, C representa un átomo de carbono, y H representa un átomo de hidrógeno,

P¹ representa el copolímero de bloques de base,

R^{1a} representa un grupo hidrocarbonado C₁-C₄₈ alifático trivalente,

cada uno de R^{1b}, R⁴, R⁸ a R¹⁰ y R¹³ a R²⁰ representa independientemente un grupo alquileo C₁-C₄₈,

15 cada uno de R², R³ y R¹¹ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₄₈, un grupo arilo C₆-C₄₈, un grupo alquilarilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, un grupo aralquilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, o un grupo cicloalquilo C₃-C₄₈,

en las que cada uno de R^{1a}, R^{1b}, R³, R⁴, R⁸ a R¹⁰ y R¹³ a R¹⁵ opcional e independientemente tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo epoxi,

20 un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano C₁-C₂₄,

cada uno de R⁵ a R⁷ y R¹² representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄₈, un grupo arilo C₆-C₄₈, un grupo alquilarilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, un grupo aralquilo formado por alquilo C₁-C₄₈ y arilo C₆-C₄₈, o un grupo cicloalquilo C₃-C₄₈,

5 en las que cada uno de R^{1a} , R^{1b} , R^2 a R^4 y R^8 a R^{15} opcional e independientemente tiene unido al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, y un átomo de silicio, estando dicho al menos un átomo unido en una forma distinta de un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano, y

cada uno de t, u, v y x es independientemente un número entero de 0 o mayor, con la condición de que ambos t y u no son simultáneamente 0, y w es un número entero de 1 o mayor.

10 22.- El método según la reivindicación 21, en el que, en la etapa (1), después de la unión mediante adición del modificador de primer orden que contiene un grupo funcional a dicho terminal vivo de dicho copolímero de bloques de base, el copolímero de bloques modificado de primer orden resultante se hace reaccionar con un compuesto que contiene hidrógeno activo,

en el que, cuando se realiza dicha hidrogenación opcional del copolímero de bloques modificado de primer orden, dicha reacción con un compuesto que contiene hidrógeno activo se realiza antes o de modo simultáneo con dicha hidrogenación.

15