

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 044**

51 Int. Cl.:

**C08L 53/02** (2006.01)

**C08L 53/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2002 PCT/JP2002/04090**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2003 WO03091334**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2002 E 02722755 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 1403317**

54 Título: **Composición de copolímero de bloques modificado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.03.2017**

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)**  
**2-6, Dojimahama 1-chome, Kita-ku**  
**Osaka-shi, Osaka 530-8205, JP**

72 Inventor/es:

**KUBO, NOBUAKI;**  
**KUSANOSE, YASUHIRO;**  
**TAKAYAMA, SHIGEKI y**  
**SHIRAKI, TOSHINORI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 606 044 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

Composición de copolímero de bloques modificado

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una composición de copolímero de bloques modificado termoplástico que comprende un copolímero de bloques modificado que contiene un grupo funcional que comprende un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado, o su producto de hidrogenación, y por lo menos uno de los rellenos seleccionados del grupo que consiste en rellenos inorgánicos a base de sílice, óxidos metálicos, e hidróxidos de metales.

**Antecedentes de la técnica**

10 Hasta la fecha se han realizado investigaciones para producir materiales de alto peso molecular que tienen un alto rendimiento y una alta funcionalidad por medio de una técnica de aleación de polímero que combina diferentes tipos de sustancias orgánicas de alto peso molecular. Por ejemplo, se han utilizado composiciones elastómeras termoplásticas que son materiales blandos que tienen propiedades gomosas y que no requieren ningún proceso de vulcanización, y composiciones de resinas termoplásticas que son excelentes en la procesabilidad de moldeo y  
15 reciclabilidad en diversos campos que incluyen partes de automóviles, partes de aparatos eléctricos domésticos, protectores de cables, instrumentos médicos, calzado, bienes varios. En la actualidad, se han desarrollado diversos materiales como elastómeros termoplásticos y resinas termoplásticas, tales como poliolefinas, poliuretanos, poliésteres y poliestirenos, y están disponibles de manera comercial.

20 Entre ellos, los copolímeros en bloque de dieno conjugado con hidrocarburos aromáticos de vinilo tales como copolímeros en bloque de estireno-butadieno y copolímeros en bloque de estireno-isopreno, y sus productos de hidrogenación (a veces, denominados "copolímeros en bloque hidrogenados" de aquí en adelante) exhiben una alta flexibilidad y una buena elasticidad de goma a temperatura ambiente cuando tienen un contenido de estireno más bajo. Son capaces de producir composiciones que son excelentes en la procesabilidad del moldeo. Además, cuando  
25 tienen un contenido de estireno más alto, pueden producir resinas termoplásticas claras que tienen una excelente resistencia al impacto para que sean útiles para envases y recipientes de alimentos, partes de aparatos eléctricos domésticos, partes industriales, utensilios, juguetes y similares.

Sin embargo, la funcionalidad y las características logradas por el uso de materiales orgánicos de alto peso molecular solos son limitadas, por lo que se ha intentado superar la limitación por el uso de una combinación de materiales orgánicos de alto peso molecular y sustancias inorgánicas dependiendo de las aplicaciones.

30 Por ejemplo, JP59-131613A describe una composición elastomérica que tiene un conjunto de compresión permanente mejorado que se produjo por medio de la reticulación parcial de una composición elastomérica que comprende copolímeros en bloque hidrogenados, aceites de hidrocarburos, polímeros olefínicos y rellenos inorgánicos con peróxidos orgánicos y adyuvantes de reticulación. JP10-58098A describe una composición de resina excelente en conductividad eléctrica que comprende copolímeros en bloque hidrogenados de resinas de polifeniléneter y rellenos inorgánicos electroconductivos. Además, JP2001-72853A describe una composición de resina termoplástica excelente en resistencia higroscópica y la propiedad de amortiguación de vibraciones que  
35 comprende resinas de policarbonato, copolímeros en bloque de estireno-butadieno y partículas cerámicas huecas.

40 Sin embargo, las composiciones que comprenden copolímeros en bloque termoplástico y rellenos inorgánicos no han logrado tanto efecto de mejora en el rendimiento de acuerdo con lo deseado porque uno de los dos tipos de componentes es materiales orgánicos hidrófobos mientras que el otro es materiales inorgánicos hidrofílicos, lo que da lugar a una menor afinidad entre sí y una mala capacidad de amasado.

45 Con el fin de mejorar la afinidad de los copolímeros en bloque termoplásticos y materiales diferentes uno con el otro, se ha propuesto un intento de añadir grupos funcionales a los copolímeros en bloque termoplásticos. Por ejemplo, JP62-54138B y JP62-54140B describen una composición que tiene una afinidad mejorada para rellenos inorgánicos por medio de la adición de anhídrido maleico a copolímeros en bloque que comprenden hidrocarburos aromáticos de vinilo y dienos conjugados. Además, JP4-39495B, JP4-28034B y JP4-38777B describen una composición que tiene una afinidad mejorada con resinas termoplásticas, resinas de pegajosidad impartida y asfalto por medio de la adición de grupos funcionales a los terminales de los copolímeros en bloque que comprenden hidrocarburos aromáticos de vinilo y dienos conjugados.

50 Bajo esas circunstancias, en conjunción con una composición que comprende un copolímero de bloque de dieno conjugado con hidrocarburos aromáticos de vinilo o su producto hidrogenado y un material inorgánico, ha habido una exigente necesidad de proporcionar materiales que tengan un alto rendimiento y una alta funcionalidad que sean capaces de exhibir de manera eficaz las funciones y características de ambos tipos de componentes.

55 EP 1 245 585 A2, publicada después de la fecha de solicitud de la presente invención, describe una composición que comprende un polímero modificado hidrogenado que tiene un grupo amino primario y/o secundario en un polímero a base de dieno conjugado y un relleno seleccionado de compuestos inorgánicos.

US 4.409.357 describe una composición de suela de calzado que comprende un copolímero de bloques en estrella de una unidad de monómero aromático de vinilo y una unidad de dieno conjugado, un aceite extendedor nafténico, rellenos finamente divididos tales como sílice amorfo y estabilizadores.

5 US 4.169.115 describe un método de producción de copolímeros en bloque de estireno y butadieno en los que los extremos de las cadenas de polímero comprenden un grupo tiol primario o secundario.

EP 1 323 775 A1, EP 1 811 010 A2, JP 2001-341275 A, WO 2005/082999 A2, US 4.577.566 y US 5.166.227 describen el uso de rellenos inorgánicos finos tales como sílice o hidróxido de magnesio en composiciones de polímero y productos de polímero.

### Descripción de la invención

10 Como resultado de varias investigaciones para superar los problemas mencionados con anterioridad, los presentes inventores han completado esta invención sobre la base de los hallazgos de que una composición que comprende: (1) un copolímero de bloques modificado específicamente estructurado que contiene grupos funcionales específicos de sus productos de hidrogenación; y (2) por lo menos uno de los rellenos seleccionados del grupo que consiste en  
15 rellenos inorgánicos a base de sílice, óxidos metálicos, e hidróxidos de metales; en una cantidad específica de cada uno de ellos es excelente en la resistencia térmica, resistencia mecánica, transparencia, resistencia a la abrasión, y procesabilidad. Es decir, la presente invención se define en las reivindicaciones.

### Mejor modo de llevar a cabo la invención

20 De acuerdo con lo descrito con anterioridad, la presente invención se refiere a un nuevo material característico que tiene una combinación de las ventajas de las sustancias orgánicas de alto peso molecular (por ej., el peso ligero, la blandura, la moldeabilidad) y aquéllas de las sustancias inorgánicas (por ej., la resistencia térmica, una alta resistencia).

25 Entre otras cosas, en conexión con una composición que contiene un copolímero de bloques modificado que comprende un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado, o sus productos de hidrogenación, y por lo menos uno de los rellenos seleccionados del grupo que consiste en rellenos inorgánicos a base de sílice, óxidos metálicos e hidróxidos de metales, la presente invención proporciona materiales que tienen un alto rendimiento y una alta funcionalidad que pueden manifestar de manera efectiva las funcionalidades y las características de los dos componentes.

30 El copolímero de bloques modificado a utilizarse en la presente invención consiste en un bloque de polímero A que comprende principalmente un hidrocarburo aromático de vinilo y un bloque de polímero B que comprende principalmente un dieno conjugado, en donde la cadena molecular de dicho copolímero de bloques modificado tiene en los terminales del mismo un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en los grupos que tienen las fórmulas (1) a (6), (8) y (9) que se describen de manera adicional a continuación.

35 Por ejemplo, se puede proporcionar un copolímero de bloques modificado por el medio de la reacción de un copolímero de bloques que consiste en un bloque de polímero A que comprende principalmente un hidrocarburo aromático de vinilo y un bloque de polímero B que comprende principalmente un dieno conjugado con un agente modificador de acuerdo con lo que se describe a continuación a través de una reacción de adición para unir el agente a los terminales vivos de los copolímero de bloques, o el producto de hidrogenación de los mismos. El copolímero de bloques modificado obtenido por este método tiene una estructura expresada, por medio de una de las siguientes fórmulas generales:

40  $(A-B)_n-X,$   
 $(B-A)_n-X,$   
 $A-(B-A)_n-X,$   
 $B-(A-B)_n-X,$   
 $X-(A-B)_n-X,$   
45  $X-A-(B-A)_n-X,$   
 $X-B-(A-B)_n-X,$   
 $[(B-A)_n]_m-X,$   
 $[(A-B)_n]_m-X,$   
 $[(B-A)_n-B]_m-X,$   
50  $[(A-B)_n-A]_m-X$

en las que

A representa un bloque de polímero que comprende principalmente un hidrocarburo aromático de vinilo, y B representa un bloque de polímero que comprende principalmente un dieno conjugado,

n es un número entero de 1 o más, por lo general 1 a 5, y m es un número entero de 2 o más, por lo general 2 a 10.

- 5 X es residuo de un agente modificador que tiene el grupo funcional de acuerdo con lo que se describe a continuación.

10 El bloque de polímero A que comprende principalmente un hidrocarburo aromático de vinilo en la presente invención representa un bloque de copolímero que comprende un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado, que contiene 50% en peso o más, preferiblemente 70% en peso o más de un hidrocarburo aromático de vinilo, y/o un bloque de homopolímero de un hidrocarburo aromático de vinilo. El bloque de polímero B que comprende principalmente un dieno conjugado representa un bloque de copolímero que comprende un dieno conjugado y un hidrocarburo aromático de vinilo, que contiene más de 50% en peso, preferiblemente 60% en peso o más de un dieno conjugado, y/o un bloque de homopolímero de un dieno conjugado. Las unidades de hidrocarburo aromático de vinilo se pueden distribuir de manera uniforme o en una forma ahusada en los bloques de copolímero. Los bloques de copolímero pueden tener una pluralidad de regiones en las que las unidades de hidrocarburo aromático de vinilo se distribuyen de manera uniforme y/o una pluralidad de regiones en las que las unidades se distribuyen en la forma ahusada.

20 Los copolímeros en bloque modificados a utilizarse en la presente invención pueden ser una mezcla opcional de los copolímeros en bloque modificados de acuerdo con lo expresado por las fórmulas generales mencionadas con anterioridad.

Como procesos para producir los copolímeros en bloque antes de modificarse (a veces simplemente denominados "copolímero de bloques" de aquí en adelante), se pueden mencionar aquéllos de acuerdo con lo descrito en, por ej., JP43-17979B, JP49-36957B, JP48-4106B, y JP59-166518A.

25 Los hidrocarburos aromáticos de vinilo a utilizarse en la presente invención incluyen, por ej., estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, p-terc-butilestireno, 1,3-dimetilestireno,  $\alpha$ -metilestireno, vinilnaftaleno, vinil antraceno y una combinación de dos o más de los mismos, con estireno por lo general utilizado. Los dienos conjugados a utilizarse en la presente invención incluyen, por ej., 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, y una combinación de dos o más de los mismos con 1,3-butadieno e isopreno por lo general utilizados.

30 Los disolventes a utilizarse en la producción de los copolímeros en bloque de la presente invención incluyen, por ej., hidrocarburos alifáticos tales como butano, pentano, hexano, isopentano, heptano, octano, e isoctano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, y etilciclohexano; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno, y xileno. Estos disolventes se pueden utilizar solos o en una combinación de dos o más.

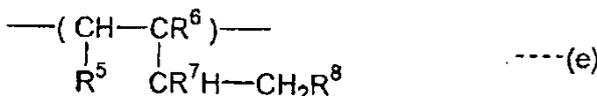
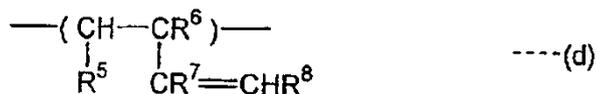
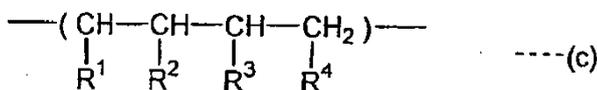
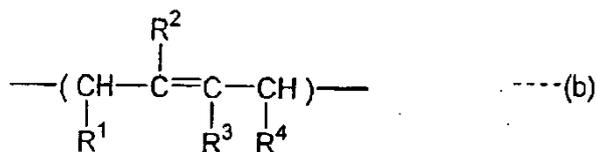
35 Los iniciadores de polimerización a utilizarse en la producción de los copolímeros en bloque incluyen compuestos de litio orgánicos. Los compuestos de litio orgánicos son aquéllos que tienen uno o más de átomos de litio en una molécula. Por ejemplo, se puede hacer mención de etililitio, n-propililitio, isopropililitio, n-butililitio, sec-butililitio, terc-butililitio, hexametilendililitio, butadienil dilitio, e isoprenil dilitio. Estos iniciadores se pueden utilizar solos o en una combinación de dos o más. Los compuestos de litio orgánicos se pueden añadir en porciones en el curso de la producción (polimerización) de los copolímeros en bloque.

45 En la presente invención, se pueden utilizar compuestos polares y agentes de aleatorización a los efectos de controlar la tasa de polimerización en la producción de los copolímeros en bloque, las microestructuras de los restos dieno conjugado polimerizados, y la ocurrencia de una copolimerización aleatoria de dienos conjugados e hidrocarburos aromáticos de vinilo. Los compuestos polares y los agentes de aleatorización incluyen éteres, aminas, tioéteres, fosfinas, fosforamidas, sales de potasio o de sodio de sulfonatos de alquilbenceno, y alcóxidos de potasio o sodio. Los ejemplos prácticos de los éteres incluyen dimetil-éter, éter dietílico, difeniléter, tetrahidrofurano, éter dimetílico de dietilenglicol, y dibutiléter de dietilenglicol. Las aminas incluyen aminas terciarias, trimetilamina, trietilamina, tetrametiletildiamina, y otras aminas terciarias cíclicas. Las fosfinas y fosforaminas incluyen trifenilfosfina, y hexametilfosforamida.

50 La temperatura de polimerización en la producción de los copolímeros en bloque de acuerdo con la presente invención es preferiblemente -10 a 150 °C, más preferiblemente 30 a 120 °C. Si bien depende de las condiciones de reacción, el periodo de polimerización se encuentra preferiblemente dentro de 48 horas, en particular preferiblemente 0,5 a 10 horas. El sistema de polimerización debería estar preferiblemente en la atmósfera de gas inerte, tal como gas de nitrógeno. La presión de polimerización no es crítica, siempre que sea una presión en el intervalo suficiente para mantener los monómeros y los disolventes en una fase líquida dentro del intervalo de temperatura de polimerización mencionado con anterioridad. Además, preferiblemente se debe tener en cuenta que







5 en las que

R<sup>1</sup> a R<sup>8</sup> representa en forma independiente un hidrógeno, un halógeno, un hidrocarburo alifático que tiene átomos de carbono de 1 a 20, o un hidrocarburo aromático que tiene átomos de carbono de 1 a 20, y pueden ser idénticos o diferentes entre sí;

la fórmula (a) representa una estructura cis, y

10 la fórmula (b) representa una estructura trans.

La relación de hidrogenación de los copolímeros en bloque modificados hidrogenados debería ser preferiblemente no menor que 10%, más preferiblemente 30 a 100%, más preferiblemente 50 a 100% desde el punto de vista de lograr una composición que tiene una buena estabilidad térmica. La relación de hidrogenación de los copolímeros en bloque modificados hidrogenados se puede expresar por medio de la siguiente ecuación sobre la base de las anteriores fórmulas (a) a (e).

15

$$\text{Tasa de hidrogenación} = (c+e) / (a+b+c+d+e) \times 100$$

Además, la proporción de las unidades estructurales que tienen un enlace de vinilo para la totalidad de las unidades estructurales originadas a partir de los dienos conjugados en los copolímeros en bloque modificados hidrogenados debería estar preferiblemente en el intervalo de 10 a 85 %, más preferiblemente 30 a 75 %, más preferiblemente 35 a 70% desde el punto de vista de la productividad de los copolímeros en bloque y la blandura y la resistencia al impacto de las composiciones resultantes. La proporción de las unidades estructurales que tienen un enlace de vinilo para la totalidad de las unidades estructurales originadas a partir de los dienos conjugados se puede expresar por medio de la siguiente ecuación sobre la base de las anteriores fórmulas (a) a (e).

20

$$\text{Proporción de los enlaces de vinilo} = (d+e) / (a+b+c+d+e) \times 100$$

Además, la proporción de las unidades 1.2C=C para la totalidad de las unidades estructurales originadas a partir de los dienos conjugados en los copolímeros en bloque modificados hidrogenados debería estar preferiblemente en el intervalo no superior a 15 %, más preferiblemente 0 a 7%, más preferiblemente 0 a 3% desde el punto de vista de lograr una composición que tiene una buena estabilidad térmica. La proporción de las unidades 1.2C=C sobre la base de las unidades estructurales totales originadas a partir de los dienos conjugados se puede expresar por medio de la siguiente ecuación sobre la base de las anteriores fórmulas (a) a (e):

30

$$\text{Proporción de las unidades 1.2C=C} = d / (a+b+c+d+e) \times 100$$

El contenido de los hidrocarburos aromáticos de vinilo en los copolímeros en bloque modificados o los productos de hidrogenación de los mismos de acuerdo con lo descrito con anterioridad se puede determinar por el uso de un espectrofotómetro ultravioleta y similares. La proporción de las unidades estructurales que tienen un enlace de vinilo para la totalidad de las unidades estructurales originadas a partir de los dienos conjugados en los copolímeros en bloque modificados hidrogenados y la relación de hidrogenación de los copolímeros en bloque modificados hidrogenados se puede determinar por el uso de un sistema de resonancia magnética nuclear (RMN, por su sigla en inglés). En forma alternativa, el contenido de los hidrocarburos aromáticos de vinilo en los copolímeros en bloque modificados hidrogenados puede entenderse como el contenido de los hidrocarburos aromáticos de vinilo en los copolímeros antes de la hidrogenación.

35

40

Los copolímeros en bloque modificados o los productos de hidrogenación finales de los mismos se pueden obtener por medio de la eliminación del residuo del catalizador de una solución de los copolímeros en bloque modificados o los productos de hidrogenación de los mismos producidos por los procesos mencionados con anterioridad, de acuerdo con lo requerido, y la separación de los disolventes. Como procesos para la separación de los disolventes, se pueden mencionar, por ej., un proceso que comprende la adición de un disolvente polar tal como acetona o alcohol, que es un disolvente pobre para el polímero, a la solución de polímero lo que da lugar a la precipitación del polímero y luego la recuperación del polímero; un proceso que comprende el vertido de la solución de polímero en agua caliente con agitación y arrastre con vapor para el eliminar el disolvente y recuperar el polímero; o un proceso que comprende calentar directamente la solución de polímero para evaporar y eliminar el disolvente.

Los estabilizadores que se pueden añadir a los copolímeros en bloque modificados utilizados en la presente invención o los productos de hidrogenación de los mismos incluyen varios estabilizadores fenólicos, estabilizadores a base de fósforo, estabilizadores a base de azufre, y estabilizadores a base de amina.

El contenido de los hidrocarburos aromáticos de vinilo en el componente (1) utilizados en la presente invención es de 5 a 95 % en peso, preferiblemente 8 a 80% en peso, más preferiblemente 10 a 70% en peso. Si es menor que 5 % en peso, la composición resultante es indeseablemente pobre en el conjunto de compresión permanente y la resistencia a la tracción, mientras que si es mayor que 95% en peso, la composición resultante se reduce en forma indeseable en la resistencia al impacto. En caso de que el contenido de los hidrocarburos aromáticos de vinilo sea por lo general no superior a 60% en peso, específicamente no superior a 55 % en peso, el componente (1) exhibe características como un cuerpo elástico termoplástico, mientras que en caso de que por lo general sea mayor que 60% en peso, específicamente 65 % en peso o superior, el componente (1) exhibe características como una resina termoplástica.

El componente (1) preferiblemente debería tener un peso molecular promedio en peso de 30.000 o más desde la perspectiva de resistencia a la tracción de la composición, 1.000.000 o menos desde la perspectiva de procesabilidad, más preferiblemente 60.000 a 800.000, aún más preferiblemente 70.000 a 600.000. El peso molecular promedio en peso se puede determinar a partir del peso molecular pico que se muestra en un cromatograma obtenido por el uso de una cromatografía de permeación en gel (GPC, por su sigla en inglés) sobre la base de una curva de calibración que se obtiene a partir de mediciones con poliestirenos estándar disponibles de manera comercial (que se dibuja por el uso del peso molecular pico de un poliestireno estándar).

El componente (1) debería tener una relación de bloques de los hidrocarburos aromáticos de vinilo de no menos de 50%, preferiblemente 50 a 97% en peso, aún más preferiblemente 60 a 95 % en peso sobre la base de la totalidad de hidrocarburos aromáticos de vinilo en el componente (1) para producir una composición que sea excelente en el conjunto de compresión permanente. La relación de bloques de los hidrocarburos aromáticos de vinilo aquí se refiere a una proporción del bloques de polímero de hidrocarburo aromático de vinilo presente en el componente (1).

La relación de bloques de los hidrocarburos aromáticos de vinilo se puede determinar por el uso de los componentes del bloque de polímero de hidrocarburos aromático de vinilo obtenidos a través de la descomposición de oxidación de los copolímero de bloques con hidroperóxido terciario de butilo en un catalizador de tetracloruro de osmio (que es un proceso acuerdo con lo descrito en I.M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1,429 (1946)), excepto que se excluye el componente del bloque de polímero de hidrocarburos aromático de vinilo que tiene un grado de polimerización de aproximadamente 30 o menos, de acuerdo con la siguiente ecuación.

Relación de bloques de hidrocarburos aromáticos de vinilo (%) =

$$\left[ \frac{\text{Masa de bloques de polímero de hidrocarburos aromáticos de vinilo en el copolímero de bloques}}{\text{Masa de la totalidad de hidrocarburos aromáticos de vinilo en el copolímero de bloques}} \right] \times 100$$

A continuación, se describirán los rellenos a utilizarse como el componente (2) en la presente invención. El componente (2) es por lo menos uno de los rellenos seleccionados del grupo que consiste en rellenos inorgánicos a base de sílice, óxidos metálicos, e hidróxidos de metales.

Los rellenos inorgánicos a base de sílice aquí se refieren a partículas sólidas que comprenden principalmente SiO<sub>2</sub> o Si<sub>3</sub>Al como unidades estructurales. Por ejemplo, se pueden emplear sílice, arcilla, talco, micas, wollastonita, montmorillonita, zeolitas, y materiales de fibras inorgánicas tales como fibras de vidrio. Además, se pueden utilizar rellenos inorgánicos a base de sílice que tienen las superficies hechas hidrofóbicas, una combinación de dos o más de los rellenos inorgánicos a base de sílice, y una mezcla de los rellenos inorgánicos a base de sílice con rellenos inorgánicos no a base de sílice. Los sílices que se pueden utilizar incluyen aquéllos tales como los llamados carbonos blancos anhidros, carbonos blancos hidratados, carbonos blancos silicato sintético, y sílice coloidal.

Los óxidos metálicos se refieren a partículas sólidas que comprenden principalmente unidades estructurales expresadas por la fórmula química M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> en la que M es un átomo de metal y cada uno de x e y es un número entero de 1 a 6, tal como alúmina, óxido de titanio, óxido de magnesio, y óxido de zinc. Se pueden utilizar una combinación de dos o más de óxidos metálicos y una mezcla de los óxidos metálicos con rellenos inorgánicos distintos de los óxidos metálicos.

Los hidróxidos de metales que se pueden utilizar se refieren a rellenos inorgánicos hidratados tales como hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de zirconio, silicato de aluminio hidratado, silicato de magnesio hidratado, carbonato de magnesio básico, hidrotalcita, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, óxido de estaño hidratado, hidratos de compuestos de metales inorgánicos tales como bórax. Se pueden utilizar una combinación de  
5 dos o más de hidróxidos de metales y una mezcla de los hidróxidos de metales con rellenos inorgánicos distintos de los hidróxidos de metales.

Los rellenos a utilizarse en la presente invención preferiblemente deberían ser sílice y fibras de vidrio con sílice como particularmente preferido.

En la presente invención, los rellenos tienen un tamaño de partícula promedio en una dispersión de 0,01 a 2  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente 0,03 a 1  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente 0,05 a 0,5  $\mu\text{m}$  desde la perspectiva de la dispersión de los rellenos en una composición y el desarrollo en forma suficiente de los efectos de los rellenos que se añaden. El tamaño de partícula promedio de los rellenos en una dispersión se puede determinar la observación del estado de dispersión de los rellenos con un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por su sigla en inglés) y el uso de un analizador de imágenes.  
10

La cantidad del componente (2) es 0,5 a 50 partes en peso, preferiblemente 3 a 40 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del componente (1). Cuando la cantidad del componente (2) a incorporar es menor que 0,5 partes en peso, los rellenos no pueden exhibir un efecto de adición, mientras que cuando es mayor que 50 partes en peso, el componente (2) se dispersa de manera pobre y la procesabilidad y resistencia mecánica se reducen en forma indeseable.  
15

La composición de la presente invención puede contener además un polímero olefínico (a veces denominado un componente (3) más abajo) además de los componentes mencionados con anterioridad (1) y (2). Como polímeros olefínicos, se pueden mencionar aquéllos que comprenden principalmente olefinas  $\alpha$  tales como etileno, propileno, por ejemplo, polietilenos, polipropilenos, copolímeros de etileno-propileno, y polietilenos clorados. Los polímeros olefínicos a utilizarse pueden incluir aquéllos copolimerizados con una cantidad pequeña de monómeros de vinilo además de las olefinas tales como etileno y propileno. Por ejemplo, se pueden mencionar copolímeros de acetato de etileno-vinilo, copolímeros ácido de etileno(meta)acrílico, copolímeros derivados de ácido de etileno(meta)acrílico. Además, los polímeros olefínicos también pueden incluir productos de hidrogenación de polímeros que comprenden monómeros de dieno conjugado tales como butadieno, e isopreno. Estas resinas se pueden utilizar en una mezcla de dos o más de ellos. Los polipropilenos, o la mezcla de polipropilenos y copolímeros de etileno-propileno se prefieren en vista de la procesabilidad y las propiedades mecánicas de las composiciones resultantes.  
20  
25  
30

La cantidad del componente (3) debería ser preferiblemente 10 a 500 partes en peso, más preferiblemente 20 a 300 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del componente (1) en vista del equilibrio entre el conjunto de compresión permanente, la resistencia a la tracción y la elasticidad de la composición.

En la composición de copolímero de bloques modificado de la presente invención, el componente (1), es decir, los copolímeros en bloque modificados o los productos de hidrogenación de los mismos contienen grupos funcionales específicos de modo que tengan una alta afinidad con el componente (2), rellenos, lo que permite que los rellenos se dispersen finamente en los copolímeros mientras que exhiben de manera eficaz la interacción entre los mismos debido a los enlaces químicos tales como los enlaces de hidrógeno. Por lo tanto, es posible lograr los objetivos de la presente invención que la composición de copolímero de bloques modificado sea excelente en resistencia al calor, resistencia mecánica, transparencia, resistencia a la abrasión, y se pueda producir la procesabilidad. Además, también es posible producir una composición de copolímero de bloques modificado que sea excelente en el conjunto de compresión permanente, la resistencia al impacto y la procesabilidad.  
35  
40

La composición de copolímero de bloques modificado de la presente invención puede contener además agentes de acoplamiento de silano incorporados. Los agentes de acoplamiento de silano son para hacer que la interacción entre los componentes (1) y (2) sea más íntima y contienen un grupo que tiene una afinidad o una propiedad de unión para el componente (1) y/o el componente (2). Los agentes de acoplamiento de silano a utilizarse pueden incluir aquéllos por lo general utilizados para rellenos inorgánicos tales como sílice, por ejemplo, 3-mercaptopropil-trimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropil metildiethoxisilano, 3-glicidoxipropil trietoxisilano, p-estiriltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropil metildimetoxisilano, 3-metacriloxipropil trimetoxisilano, 3-metacriloxipropil metildiethoxisilano, 3-metacriloxipropil trietoxisilano, 3-acriloxipropil trimetoxisilano, N-2(aminoetil)3-aminopropil metildimetoxisilano, N-2(aminoetil)3-aminopropil trimetoxisilano, N-2(aminoetil)3-aminopropil trietoxisilano, 3-aminopropil trimetoxisilano, 3-aminopropil trietoxisilano, 3-trietoxisilil-N-(1,3-dimetilbutilideno)propilamina, N-fenil-3-aminopropil trimetoxisilano, y 3-isocianatopropil trietoxisilano.  
45  
50

Los agentes de acoplamiento de silano particularmente preferidos en la presente invención son aquéllos que tienen una unión de polisulfuro que conecta dos o más de grupos mercapto y/o átomos de azufre junto con un grupo silanol o un grupo alcoxisilano. Tales agentes de acoplamiento de silano incluyen, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, bis-[3-(trietoxisilil)-propil]-tetrasulfuro, bis-[3-(trietoxisilil)-propil]-disulfuro, bis-[3-(trietoxisilil)-propil]-trisulfuro, bis-[2-(trietoxisilil)-etil]-tetrasulfuro, 3-trietoxisililpropil-N,N-  
55

tetrasulfuro de dimetiltiocarbamoilo, 3-trimetoxisililpropil-N,N-tetrasulfuro de dimetil-tiocarbamoil, 3-tetrasulfuro de trietoxisililpropilbenzotiazolo, y 3-tetrasulfuro de trimetoxisililpropilbenzotiazolo.

La cantidad de los agentes de acoplamiento de silano a incorporar debería ser preferiblemente 0,1 a 20% en peso, más preferiblemente 0,5 a 18% en peso, aún más preferiblemente 1 a 15 % en peso sobre la base de la cantidad del componente (2) con el fin de exhibir suficientemente los efectos reforzados por los rellenos.

Los agentes de acoplamiento de silano se pueden utilizar en combinación con azufre y peróxidos orgánicos.

La composición de copolímero de bloques modificado de la presente invención puede formularse además con copolímeros en bloque, o los productos de hidrogenación de los mismos, que son diferentes de los copolímeros en bloque modificados o los productos de hidrogenación de los mismos a utilizarse en la presente invención, tales como copolímeros en bloque no modificados, resinas termoplásticas o polímeros gomosos.

Las resinas termoplásticas incluyen resinas de copolímeros en bloque de compuestos aromáticos de vinilo con dienos conjugados que son diferentes de los copolímeros en bloque modificados o los productos de hidrogenación de los mismos definidos en la presente invención; resinas de compuestos aromáticos de vinilo tales como poliestirenos; resinas de copolímero de compuestos aromáticos de vinilo con otros monómeros de vinilo, tales como etileno, propileno, butileno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, ácido acrílico y ésteres de acrilato tales como acrilato de metilo, ácido metacrílico y ésteres de metacrilato tales como metacrilato de metilo, acrilonitrilo, o metacrilonitrilo; resinas de estireno modificadas con caucho (HIPS, por su sigla en inglés); resinas de copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS, por su sigla en inglés); resinas de copolímeros de éster-butadieno-estireno metacrilato (MBS, por su sigla en inglés); resinas de poli(acetato de vinilo), es decir, copolímeros que comprenden acetato de vinilo con otros monómeros polimerizables con los mismos y que tienen un contenido de acetato de vinilo de 50% en peso o más, y los productos de hidrólisis de las resinas; polímeros de ácido acrílico y sus ésteres y/o amido; polímeros de ácido metacrílico y sus ésteres y/o amido; resinas de poli(acrilato), es decir, copolímeros de 50% en peso o más de los monómeros acrílicos mencionados con anterioridad con otros monómeros copolimerizables; polímeros de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo; resinas de nitrilo es decir, copolímeros de 50% en peso o más de los monómeros de acrilonitrilo mencionados con anterioridad con otros monómeros copolimerizables; resinas de poliamidas alifáticas tales como copolímeros de nailon-46, nailon-6, nailon-66, nailon-610, nailon-11, nailon-12, o nailon-6-nailon-12; resinas de poliamidas aromáticas tales como polifenilenoisofotalamida, polifenilenoetereftalamida, o polimetaxileno diamina; resinas de poliéster tales como polímeros de condensación de ácidos dibásicos tales como ácido adípico, ácido sebácico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, P,P'-dicarboxidifenilo, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, o derivados de los mismos con componentes de glicol (o diol) tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, P-xilenglicol, o bisfenol A; poliésterdioles tales como poli(1,4-butileno adipato), poli(1,6-hexano adipato), o policaprolactona; polieterdioles tales como polietilenglicoles, polipropilenglicoles, o polioxitetrametilenglicoles; polímeros de poliuretano termoplástico producidos por una reacción de poliadición de componentes de glicol seleccionados entre glicoles ) tales como etilenglicol, 1,4-butanodiol, y 1,6-hexanodiol con componentes de diisocianato tales como toliendiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, o hexametilendiisocianato; polímeros de policarbonato tales como poli-4,4'-dioxidifenil-2,2'-propanocarbonato; resinas de polisulfona tales como poli(éter-sulfona), poli(4,4'-bisfenoléter-sulfona), y poli(tioéter-sulfona); polímeros de formaldehído o trioxano; resinas de polioximetileno tales como copolímeros de formaldehído o trioxano con otro aldehído, un éter cíclico, un epóxido, un isocianato, o compuestos de vinilo; resinas de polifenilenoéter tales como poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno)éter; resinas de polifenileno sulfuro tales como polifenileno sulfuros, o poli(4,4'-difenileno sulfuros); poliimidias, poliaminobismaleimidias (polibismaleimidias), resinas de bismaleimida-triazina; resinas de poliimida tales como poliamidoimido, y polieterimido.

Esas resinas termoplásticas deberían tener un peso molecular promedio numérico de preferiblemente no menor que 1.000, más preferiblemente 5.000 a 5.000.000, aún más preferiblemente 10.000 a 1.000.000.

En forma opcional, se puede utilizar una combinación de dos o más de esas resinas termoplásticas.

Los polímeros gomosos incluyen cauchos de butadieno y los productos de hidrogenación de los mismos, de estireno-cauchos de butadieno y los productos de hidrogenación de los mismos que son diferentes de los copolímeros en bloque modificados y los productos de hidrogenación de los mismos definidos en la presente invención, cauchos de isopreno, acrilonitrilo-cauchos de butadieno y los productos de hidrogenación de los mismos, cauchos de cloropreno, cauchos de etileno-propileno, cauchos de etileno-propileno-dieno, cauchos de etileno-buteno-dieno, cauchos de butilo, cauchos de etileno-buteno, cauchos de etileno-hexeno, cauchos de etileno-octeno, cauchos acrílicos, cauchos fluorados, cauchos de silicona, cauchos de polietileno clorado, cauchos de epiclorhidrina, cauchos de copolímeros de dieno conjugado con éster de nitril-acrilato  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturado, cauchos de uretano, cauchos de polisulfuro, copolímeros en bloque de estireno-butadieno y los productos de hidrogenación de los mismos, copolímeros en bloque de estireno-isopreno, y cauchos naturales. Esos polímeros gomosos pueden ser cauchos modificados que tienen grupos funcionales unidos.

Entre las resinas termoplásticas y polímeros gomosos de acuerdo con lo descrito con anterioridad, más preferiblemente, se pueden mencionar resinas de poliestireno y resinas de éter de polifenileno.

Además, se pueden incorporar aditivos opcionales dependiendo de los diversos usos finales siempre que no afecten en forma negativa a los efectos de la presente invención. El tipo de aditivos no es crítico, siempre que por lo general se hayan utilizado para la formulación de resinas termoplásticas y polímeros gomosos.

5 Por ejemplo, se pueden mencionar agentes suavizantes de caucho tales como nafténicos y/o parafínicos, o polibutenos, polibutadienos de bajo peso molecular, parafinas, polisiloxanos orgánicos y aceites minerales; rellenos inorgánicos tales como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sulfato de calcio, y sulfato de bario; pigmentos tales como negro de carbón y óxidos de hierro; lubricantes tales como ácido esteárico, ácido behénico, estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de magnesio, y etileno bis-estearamida; agentes de liberación; plastificantes; antioxidantes tales como antioxidantes fenólicos impedidos, y estabilizadores térmicos que contienen fósforo; fotoestabilizadores de aminas impedidas; absorbedores ultravioleta de benzotriazol; retardadores de llama; inhibidores electrostáticos; agentes de refuerzo tales como fibras orgánicas, fibras de vidrio, fibras de carbono, y filamentos de metal; colorantes; otros aditivos y una combinación de los mismos; y aquéllos de acuerdo con lo descrito en "Agents for Rubber-Plastic Formulation" (Editado por Rubber Digest-Sha Co., Ltd.).

15 Los procesos para producir la composición de copolímero de bloques modificado de la presente invención no son críticos, y se puede emplear cualquiera de los procesos conocidos.

20 Por ejemplo, la producción se puede realizar por el uso de un amasador de masa fundida tal como una extrusor de un solo tornillo, un extrusor de doble tornillo, un mezclador Banbury, rodillos calefactores, Brabender, y diversos amasadores. En la producción, los componentes se pueden incorporar en cualquier orden, por ejemplo, todos los componentes pueden amasarse en una sola vez, o pueden amasarse los componentes opcionales y luego pueden añadirse los componentes restantes en forma secuencial o en una porción con amasado.

25 En una realización, la producción se puede llevar a cabo por el medio de la dispersión del componente (2) en una solución obtenida después de que se polimerizó el componente (1) o después de que se efectuó la reacción de hidrogenación, o en una solución obtenida por medio de la disolución del componente (1) en un disolvente, mezclando el conjunto, y luego se calienta la mezcla para eliminar los disolventes.

30 En la presente invención, se prefiere el proceso de amasado en fusión con un extrusor en vista de la productividad, aunque se recomienda específicamente la mezcla en el disolvente con el fin de producir una composición altamente dispersable.

35 La composición de copolímero de bloques modificado de la presente invención es capaz de desarrollar un estado compuesto a través de una unificación de los grupos funcionales específicos (de acuerdo con lo descrito con anterioridad) contenidos en los copolímeros en bloque modificados o los productos de hidrogenación de los mismos con los rellenos debido al enlace químico tal como un enlace de hidrógeno entre los mismos. Este desarrollo del estado compuesto se puede confirmar por el hecho de que cuando los componentes (1) y (2) se mezclan en una solución, o cuando el componente (2) se añade a una solución del componente (1) y luego se mezcla, poca proporción del componente (2) se separa y se asienta de la solución de mezcla incluso después de permanecer durante un cierto periodo de tiempo con una mayor proporción flotando en una dispersión fina. Particularmente en caso de que el componente (2) tenga un tamaño de partícula promedio pequeño (por ejemplo, un tamaño de partícula secundario de menos de 50  $\mu\text{m}$ ), la existencia del componente (2) asentado en el fondo de un recipiente es sustancialmente casi no discernible. Por otra parte, en caso de que el componente (1) no tenga ningún grupo funcional de acuerdo con lo definido en la presente invención, casi todo el componente (2) se asienta en el fondo de un recipiente a partir de una solución de una mezcla del componente (1) con el componente (2) después de dejarla permanecer durante un cierto periodo de tiempo.

45 La composición de copolímero de bloques de la presente invención se puede conformar con máquinas de moldeo resina termoplástica convencionales. Se puede utilizar como varios artículos moldeados tales como láminas, películas, diversas formas de artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por soplado, formas formadas por presión, artículos moldeados al vacío o artículos moldeados por extrusión.

Esos artículos moldeados se pueden utilizar por ejemplo para materiales de envasado de alimentos, materiales de instrumentos médicos, aparatos domésticos y partes de los mismos, materiales para partes de automóviles, productos industriales, bienes diarios, juguetes y materiales para calzado.

#### **Ejemplos 1 a 17 y Ejemplos comparativos 1 a 15**

50 La presente invención se describirá prácticamente con referencia a los ejemplos a continuación, pero no se tiene por objeto que la presente invención se limite a esos ejemplos.

55 En los siguientes ejemplos, los copolímeros en bloque modificados o los productos de hidrogenación de los mismos y las composiciones de copolímero de bloques modificado se midieron para las propiedades físicas de acuerdo con los procedimientos de acuerdo con lo que se describe abajo. En los ejemplos, el copolímero de bloques modificado y la composición de copolímero de bloques modificado se abrevian simplemente "copolímero de bloques" y "composición de copolímero de bloques", respectivamente.

1. Características de los copolímeros en bloque y los productos de hidrogenación de los mismos

(1) Contenido de estireno

Se calculó el contenido de estireno a partir de la intensidad de absorbancia a 262 nm obtenida con un espectrofotómetro UV (HITACHI UV 200).

5 (2) Tasa de hidrogenación de los restos de polibutadieno, proporción de los enlaces de vinilo, y proporción de las unidades 1.2C=C

Éstas se midieron con un aparato de resonancia magnética nuclear (DPX-400 disponible a través de BRUCKER Corporation).

(3) Peso molecular promedio en peso

10 Se utilizó un GPC (Aparato: LC10 fabricado por SHIMADZU CORPORATION Columna: Shimpac GPC805 + GPC804 + GPC804 + GPC803 fabricada por SHIMADZU CORPORATION) para realizar la medición. Se utilizó tetrahidrofurano como disolvente, y la temperatura de medición fue 35 °C. A partir del peso molecular pico en un cromatograma, se determinó el peso molecular promedio en peso de acuerdo con una curva de calibración que se ha sido obtenido de la medición de poliestirenos estándar disponibles de manera comercial (que se realizó por el uso de los pesos moleculares pico de poliestirenos estándar).

15 (4) Proporción de copolímeros en bloque no modificados

La columna GPC llenada con un gel a base de sílice tiene una característica de adsorber los componentes modificados, y se hizo uso de esta característica para llevar a cabo la medición. Para una solución de muestra que contiene los copolímeros en bloque modificados y los poliestirenos estándar internos que tienen un bajo peso molecular, se comparó la proporción de los copolímeros en bloque modificados para los poliestirenos estándar en el cromatograma obtenido en el anterior punto (3) con la proporción de los copolímeros en bloque modificados para los poliestirenos estándar en el cromatograma que se obtuvo por GPC con una columna de sílice (Zorbax: una columna fabricada por DuPont Company) para determinar una cantidad de los componentes absorbida en la columna de sílice de la diferencia entre ambas proporciones. Una proporción de los copolímeros en bloque no modificados es la de los copolímeros que no se adsorbieron en la columna de sílice.

20 (5) Contenido del bloque de homopolímero de estireno (Relación de bloques)

Se analizaron los bloques de homopolímero de estireno obtenidos por una descomposición de oxidación de copolímeros de acuerdo con el proceso de acuerdo con lo descrito con anterioridad con un espectrofotómetro de radiación ultravioleta y se determinó la tasa de bloque por el uso de la fórmula de la siguiente manera.

30 Relación de bloque (%)

$$= [(Porcentaje en peso de los bloques de homopolímero de estireno$$

en los copolímeros en bloque antes de

la hidrogenación) / (Porcentaje en peso de todo el estireno en

los copolímeros en bloque antes de la hidrogenación)] × 100

35 2. Medición de las propiedades físicas de la composición de copolímero de bloques

(1) Transparencia (Turbidez)

Se moldeó la composición de copolímero de bloques bajo compresión en una lámina de un espesor de 2 mm como espécimen de ensayo que se midió de acuerdo con ASTM-D1003.

(2) Resistencia al calor

40 La composición de copolímero de bloques se midió para la variación del módulo de almacenamiento dinámico (E') con temperatura por el uso de un espectrómetro DMA (983DMA disponible a través de DuPont Company) bajo las condiciones de acuerdo con lo que se describe a continuación para evaluar la resistencia al calor a una temperatura de inflexión en la región de alta temperatura.

Espesor del espécimen de ensayo: 2 mm.

45 Longitud de una separación: 16 mm.

Temperatura de medición: 0 °C a 200 °C.

Tasa del aumento de temperatura: 2 °C/min.

Modo de frecuencia de medición: frecuencia de resonancia.

(3) Resistencia a la abrasión

5 El espécimen de ensayo se midió para la variación de peso antes y después de erosionarse 1000 veces con un probador de fricción de la solidez del color (AB-301 disponible a través de TESTER SANGYO CO., LTD.)

(4) Procesabilidad

Se amasó en fusión la composición de copolímero de bloques con rodillos abiertos de doble tornillo a 200 °C, y se evaluó para su procesabilidad a partir de las condiciones de enrollamiento alrededor de los rodillos en tres calificaciones de la siguiente manera:

10 ○ : Buenas condiciones de enrollamiento alrededor de los rodillos

Δ : incapaz de enrollamiento alrededor de los rodillos, pero capaz de formarse en una lámina.

× : incapaz de formarse en una lámina, y sustancialmente difícil de amasar.

(5) Dureza JIS-A

Se realizó la medición de acuerdo con JIS-K6301.

15 (6) Conjunto de compresión permanente (%)

Se realizó la medición de acuerdo con JIS-K-6301 (70 °C × 22 horas).

(7) Resistencia a la tracción (MPa) y elongación por tracción (%)

Se realizó la medición de acuerdo con JIS-K-6251. La velocidad de elongación fue 500 mm/min.

(8) Resistencia a la flexión (MPa)

20 Se realizó la medición de acuerdo con ASTM-D790.

(9) Resistencia al impacto Izod con muesca (J/m)

Se realizó la medición de acuerdo con JIS-K-7110.

(10) Tamaño de partícula promedio en una dispersión de rellenos (μm)

25 El tamaño de partícula promedio en una dispersión de rellenos se midió con un microscopio electrónico de transmisión (TEM). La medición TEM permitió las condiciones de dispersión de los rellenos a observar con una ampliación de 5000 a 100.000 y se determinó el tamaño de partícula promedio numérico en una dispersión con un sistema de análisis de imágenes (Win ROOF, un sistema de análisis de imágenes fabricado por MITANI CORPORATION). El tamaño de partícula promedio numérico en una dispersión (dn) se define aquí de la siguiente manera:

30 
$$d_n = \sum n_i d_i / \sum n_i$$

(ni es el número de partículas que tienen un tamaño de partícula de di)

El término "tamaño de partícula" de acuerdo con lo utilizado aquí se refiere al diámetro de un círculo equivalente que tiene la misma área que la de la partícula.

### 3. Preparación de catalizadores de hidrogenación

35 En la preparación de los copolímeros en bloque de acuerdo con lo que se describe a continuación, se prepararon los catalizadores de hidrogenación que se utilizaron en la reacción de hidrogenación de acuerdo con el siguiente método:

(1) Catalizador de hidrogenación I

40 Se cargó un litro de ciclohexano purificado en seco en un recipiente de reacción que se había purgado con nitrógeno, al cual se añadieron 100 mmol de dicloruro de bis (n<sup>5</sup>-ciclopentadienil)titanio y con suficiente agitación se añadió una solución de n-hexano que contiene 200 mmol de trimetilaluminio. La reacción se llevó a cabo durante aproximadamente tres días a temperatura ambiente.

(2) Catalizador de hidrogenación II

Se cargaron dos litros de ciclohexano purificado en seco en un recipiente de reacción que se había purgado con nitrógeno, al cual se agregaron 40 mmol de bis (*n*<sup>5</sup>-ciclopentadienil)titanio di-(*p*-tolil) y 150 g de 1,2-polibutadieno que tienen un peso molecular de aproximadamente 1000 (una proporción de enlaces de vinilo: aproximadamente 85 %) y después de eso se añadió una solución de ciclohexano que contiene 60 mmol de *n*-butillitio. Inmediatamente después la reacción se llevó a cabo durante 5 minutos a temperatura ambiente, se añadieron 40 mmol de *n*-butanol con agitación y se preservó el contenido a temperatura ambiente.

4. Componentes incorporados

En los ejemplos abajo, se emplearon los siguientes compuestos como componentes:

10 (1) Copolímeros en bloque

Se prepararon los copolímeros en bloque por medio del procedimiento de acuerdo con lo descrito más abajo. Las características de los copolímeros en bloque resultantes se proporcionan en las Tablas 1 y 2.

(2) Rellenos

15 Sílice A: Sílice precipitado (Sipernat 500LS: Tamaño de partícula secundario de 3,5 µm; disponible a través de Degussa Huls AG)

Sílice B: Sílice anhídrido altamente dispersable (HDK N20, disponible a través de Wacker Asahikasei Silicone Co., Ltd.)

Sílice C: Sílice húmedo (Ultrasil VN3: Tamaño de partícula secundario de 16 µm; disponible a través de Degussa)

(3) Polímeros olefínicos

20 Polipropilenos (PM801A, disponibles a través de Montel SDK Co., Ltd.)

(4) Agentes de acoplamiento de silano

Bis-(3-trietoxisililpropil)-tetrasulfuro (disponible a través de Degussa, denominado "Si69" de aquí en adelante)

(5) Otros componentes

Agentes suavizantes de caucho: Diana Process Oil PW-380, fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.

25 Resina de poliestireno: Poliestireno 685, fabricado por A & M ESTIRENO CO., LTD.

Resina de polifeniléneter: Poli(2,6-dimetil-1,4-éter de fenileno) (Viscosidad de reducción, 0,54).

5. Preparación de copolímeros en bloque

1) Polímero 1

30 En un autoclave equipado con un agitador y una camisa después de que se limpió, se secó y se purgó con nitrógeno, se cargó una solución que contiene 10 partes en peso de un estireno previamente purificado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso). Luego se añadieron *n*-butillitio y tetrametiletilendiamina y después de la polimerización a 70 °C durante una hora, se añadió una solución que contiene 80 partes en peso de un butadieno previamente refinado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso) y luego se llevó a cabo la polimerización a 70 °C durante una hora. Además, se añadió una solución que contiene 10 partes en peso de estireno en ciclohexano y luego se efectuó la polimerización a 70 °C durante una hora. Después de eso, se hizo reaccionar tetraglicidil-1,3-bisaminometil ciclohexano como modificador (denominado Modificador M1 más abajo) en una cantidad molar equivalente a la del *n*-butillitio utilizada en la polimerización. El copolímero de bloques modificado resultante tuvo un contenido de estireno de 20% en peso con una proporción de los enlaces de vinilo en el resto de polibutadieno de 50%.

40 Al copolímero de bloques modificado de acuerdo con lo obtenido con anterioridad, se añadió un catalizador de hidrogenación II en una cantidad de 100 ppm como Ti y se llevó a cabo la reacción de hidrogenación a una temperatura de 65 °C bajo una presión de hidrógeno de 0,7 MPa durante una hora. Después de eso, se añadió metanol, luego se añadió octadecil-3-(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizador en una cantidad de 0,3 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del copolímero de bloques modificado hidrogenado. El copolímero de bloques modificado hidrogenado resultante (Polímero 1) tuvo las propiedades de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 1. En este caso, la proporción del copolímero de bloques no modificado incluido en el Polímero 1 fue 20% en peso.

## 2) Polímero 2

El Polímero 2 se preparó en el mismo procedimiento que para el Polímero 1, excepto que se omitió el modificador. Las propiedades del Polímero 2 se informan en la Tabla 1.

## 3) Polímero 3

5 En un autoclave equipado con un agitador y una camisa después de que se limpió, se secó y se purgó con nitrógeno, se cargó una solución que contiene 10 partes en peso de un estireno previamente purificado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso). Luego se añadieron n-butillitio y tetrametiletilendiamina y después de la polimerización a 70 °C durante una hora, se añadió una solución que contiene 60 partes en peso de un butadieno previamente refinado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso) y luego se llevó a cabo la polimerización a 70 °C durante una hora. Además, se añadió una solución que contiene 10 partes en peso de estireno en ciclohexano y luego se efectuó la polimerización a 70 °C durante una hora. Después de eso, además se añadió una solución que contiene 20 partes en peso de butadieno en ciclohexano y luego se llevó a cabo la polimerización a 70 °C durante una hora. Luego se hizo reaccionar tetraglicidilmetaxileno diamina como modificador (denominado más abajo Modificador M2) en una cantidad molar equivalente a la del n-butillitio utilizada para la polimerización. El copolímero de bloques modificado resultante tuvo un contenido de estireno de 20% en peso con una proporción de los enlaces de vinilo en el resto de polibutadieno de 50%.

Al copolímero de bloques modificado de acuerdo con lo obtenido con anterioridad, se añadió un catalizador de hidrogenación II en una cantidad de 100 ppm como Ti y se llevó a cabo la reacción de hidrogenación a una temperatura de 65 °C bajo una presión de hidrógeno de 0,7 MPa durante una hora. Después de eso, se añadió metanol, luego se añadió octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizador en una cantidad de 0,3 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del copolímero de bloques modificado hidrogenado. El copolímero de bloques modificado hidrogenado resultante (Polímero 3) tuvo las propiedades de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 1. En este caso, la proporción del copolímero de bloques no modificado incluido en el Polímero 3 fue 20% en peso.

## 4) Polímero 4

El Polímero 4 se preparó en el mismo procedimiento que para el Polímero 3, excepto que se omitió el modificador. Las propiedades del Polímero 4 se informan en la Tabla 1.

## 5) Polímero 5

En un autoclave equipado con un agitador y una camisa después de que se limpió, se secó y se purgó con nitrógeno, se cargó una solución que contiene 20 partes en peso de un estireno previamente purificado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso). Luego se añadieron n-butillitio y tetrametiletilendiamina y después de la polimerización a 70 °C durante una hora, se añadió una solución que contiene 60 partes en peso de un butadieno previamente refinado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso) y luego se llevó a cabo la polimerización a 70 °C durante una hora. Además, se añadió una solución que contiene 20 partes en peso de estireno en ciclohexano y luego se efectuó la polimerización a 70 °C durante una hora. Después de eso, se hizo reaccionar el Modificador M1 en una cantidad molar 1/4 equivalente a la del n-butillitio utilizada para la polimerización. El copolímero de bloques modificado resultante tuvo un contenido de estireno de 40% en peso con una proporción de los enlaces de vinilo en el resto de polibutadieno de 17%.

Al copolímero de bloques modificado de acuerdo con lo obtenido con anterioridad, se añadió metanol para desactivarlo, luego se añadió 2-t-butil-6-(3-t-butil-2-hidroxi-5-metilbenzil)-4-metilfenilacrilato como estabilizador en una cantidad de 0,3 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del copolímero de bloques modificado. Se sometió la solución del copolímero de bloques modificado en ciclohexano a arrastre por vapor para eliminar el ciclohexano de la misma a fin de producir un copolímero de bloques modificado (Polímero 5) que tuvo las propiedades de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 1. En este caso, la proporción del copolímero de bloques no modificado incluido en el Polímero 5 fue 30% en peso.

## 6) Polímero 6

El Polímero 6 se preparó en el mismo procedimiento que para el Polímero 5, excepto que se empleó SiCl<sub>4</sub> en una cantidad molar 1/4 equivalente a la de n-butillitio utilizada en la polimerización en lugar del Modificador M1. Las propiedades del Polímero 6 se informan en la Tabla 1.

## 7) Polímero 7

En un autoclave equipado con un agitador y una camisa después de que se limpió, se secó y se purgó con nitrógeno, se cargó una solución que contiene 35 partes en peso de un estireno previamente purificado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso). Luego se añadieron n-butillitio y tetrametiletilendiamina y después de la polimerización a 70 °C durante una hora, se añadió una solución que contiene 20 partes en peso de un butadieno previamente refinado y 10 partes en peso de estireno en ciclohexano (una concentración de 20% en peso

y luego se llevó a cabo la polimerización a 70 °C durante una hora. Además, se añadió una solución que contiene 35 partes en peso de estireno en ciclohexano y luego se efectuó la polimerización a 70 °C durante una hora. Después de eso, se hizo reaccionar N-(1,3-dimetilbutilideno)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina como modificador (denominado más abajo Modificador M3) en una cantidad molar equivalente a la del n-butillitio utilizada para la polimerización. El copolímero de bloques modificado resultante tuvo un contenido de estireno de 80% en peso con una proporción de los enlaces de vinilo en el resto de polibutadieno de 35 %.

Al copolímero de bloques modificado de acuerdo con lo obtenido con anterioridad, se añadió un catalizador de hidrogenación II en una cantidad de 100 ppm como Ti y se llevó a cabo la reacción de hidrogenación a una temperatura de 65 °C bajo una presión de hidrógeno de 0,7 MPa durante una hora. Después de eso, se añadió metanol, luego se añadió octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizador en una cantidad de 0,3 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del copolímero de bloques modificado hidrogenado. El copolímero de bloques modificado hidrogenado resultante (Polímero 7) tuvo las propiedades de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 1. En este caso, la proporción del copolímero de bloques no modificado incluido en el Polímero 7 fue 40% en peso.

#### 8) Polímero 8

En un autoclave equipado con un agitador y una camisa después de que se limpió, se secó y se purgó con nitrógeno, se cargó una solución que contiene 15 partes en peso de un estireno previamente purificado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso). Luego se añadieron n-butillitio y tetrametiletilendiamina y después de la polimerización a 70 °C durante una hora, se añadió una solución que contiene 70 partes en peso de un butadieno previamente refinado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso) y luego se llevó a cabo la polimerización a 70 °C durante una hora. Además, se añadió una solución que contiene 15 partes en peso de estireno en ciclohexano y luego se efectuó la polimerización a 70 °C durante una hora. Después de eso, se hizo reaccionar  $\gamma$ -glicidoxipropil trimetoxisilano as modificador (denominado más abajo "Modificador M4") en una cantidad molar equivalente a la del n-butillitio utilizada para la polimerización. El copolímero de bloques modificado resultante tuvo un contenido de estireno de 30% en peso con una proporción de los enlaces de vinilo en el resto de polibutadieno de 40%.

Al copolímero de bloques modificado de acuerdo con lo obtenido con anterioridad, se añadió un catalizador de hidrogenación II en una cantidad de 100 ppm como Ti y se llevó a cabo la reacción de hidrogenación a una temperatura de 65 °C bajo una presión de hidrógeno de 0,7 MPa durante una hora. Después de eso, se añadió metanol, luego se añadió octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizador en una cantidad de 0,3 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del copolímero de bloques modificado hidrogenado. Se sometió la solución del copolímero de bloques modificado hidrogenado en ciclohexano a arrastre por vapor para eliminar el ciclohexano a fin de producir un copolímero de bloques modificado hidrogenado (Polímero 8) que tuvo las propiedades de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 1. En este caso, la proporción del copolímero de bloques no modificado incluido en el Polímero 8 fue 25 % en peso.

#### 9) Polímero 9

En un autoclave equipado con un agitador y una camisa después de que se limpió, se secó y se purgó con nitrógeno, se cargó una solución que contiene 8 partes en peso de un estireno previamente purificado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso). Luego se añadieron n-butillitio y tetrametiletilendiamina y después de la polimerización a 70 °C durante una hora, se añadió una solución que contiene 85 partes en peso de un isopreno previamente refinado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso) y luego se llevó a cabo la polimerización a 70 °C durante una hora. Además, se añadió una solución que contiene 7 partes en peso de estireno en ciclohexano y luego se efectuó la polimerización a 70 °C durante una hora. Después de eso, se hizo reaccionar el Modificador M1 en una cantidad molar 1/4 equivalente a la del n-butillitio utilizada para la polimerización. El copolímero de bloques modificado resultante tuvo un contenido de estireno de 15 % en peso con una proporción de los enlaces de vinilo en el resto de poliisopreno de 30%.

Al copolímero de bloques modificado de acuerdo con lo obtenido con anterioridad, se añadió metanol para desactivarlo, luego se añadió 2-t-butil-6-(3-t-butil-2-hidroxi-5-metilbenzil)-4-metilfenilacrilato como estabilizador en una cantidad de 0,3 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del copolímero de bloques modificado. Se sometió la solución del copolímero de bloques modificado en ciclohexano a arrastre por vapor para eliminar el ciclohexano a fin de producir un copolímero de bloques modificado (Polímero 9) que tuvo las propiedades de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 1. En este caso, la proporción del copolímero de bloques no modificado incluido en el Polímero 9 fue 30% en peso.

#### 10) Polímero 10

El Polímero 10 se preparó en el mismo procedimiento que para el Polímero 1, excepto que se empleó 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (denominado M5 de aquí en adelante) como modificador. Las propiedades del Polímero 10 se informan en la Tabla 1.

Tabla 1

Núm. de muestra	Contenido de estireno (% en peso)	Proporción de Enlaces de vinilo (%)	Peso molecular promedio en peso ( $\times 10.000$ )	Tipos de Modificador	Relación de hidrogenación (%)
Polímero 1	20	50	8	M1	98
Polímero 2	20	50	8	Ninguno	98
Polímero 3	20	50	8	M2	98
Polímero 4	20	50	8	Ninguno	98
Polímero 5	40	17	15	M1	0
Polímero 6	40	17	15	SiCl <sub>4</sub>	0
Polímero 7	80	35	20	M3	98
Polímero 8	30	40	10	M4	98
Polímero 9	15	30	18	M1	0
Polímero 10	20	50	8	M5	98

## 11) Polímero 11

5 En un autoclave equipado con un agitador y una camisa después de que se limpió, se secó y se purgó con nitrógeno, se cargó una solución que contiene 14,7 partes en peso de un estireno previamente purificado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso). Luego se añadieron n-butillitio y tetrametiletilendiamina y después de la polimerización a 70 °C durante una hora, se añadió una solución que contiene 72 partes en peso de un butadieno previamente refinado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso) y luego se llevó a cabo la polimerización a 70 °C durante una hora. Además, se añadió una solución que contiene 13,3 partes en peso de estireno en ciclohexano y luego se efectuó la polimerización a 70 °C durante una hora. Después de eso, se hizo reaccionar el Modificador M5 en una cantidad molar equivalente a la del n-butillitio utilizada para la polimerización. El copolímero de bloques modificado resultante tuvo un contenido de estireno de 28% en peso con una proporción de los enlaces de vinilo en el resto de polibutadieno de 38%.

15 Al copolímero de bloques modificado de acuerdo con lo obtenido con anterioridad, se añadió un catalizador de hidrogenación II en una cantidad de 100 ppm como Ti y se llevó a cabo la reacción de hidrogenación a una temperatura de 65 °C bajo una presión de hidrógeno de 0,7 MPa durante una hora. Después de eso, se añadió metanol, luego se añadió octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizador en una cantidad de 0,3 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de los copolímero de bloques. Luego se calentó la solución resultante del copolímero de bloques modificado hidrogenado en ciclohexano para eliminar el ciclohexano a fin de producir un copolímero de bloques modificado hidrogenado (Polímero 11). El análisis del polímero 11 mostró los resultados de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 2. En este caso, la proporción del copolímero de bloques no modificado incluido en el Polímero 11 fue 20% en peso.

## 12) Polímero 12

El Polímero 12 se preparó en el mismo procedimiento que para el Polímero 11, excepto que no se empleó el modificador. Las propiedades del Polímero 12 se informan en la Tabla 2.

## 13) Polímero 13

- 5 El Polímero 13 se preparó en el mismo procedimiento que para el Polímero 11, excepto que se empleó  $\text{SiCl}_4$  en una cantidad molar 1/4 equivalente a la del n-butillitio utilizada en la polimerización en lugar del Modificador M5. Las propiedades del Polímero 13 se informan en la Tabla 2.

## 14) Polímero 14

- 10 En un autoclave equipado con un agitador y una camisa después de que se limpió, se secó y se purgó con nitrógeno, se cargó una solución que contiene 20,5 partes en peso de un estireno previamente purificado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso). Luego se añadieron n-butillitio y tetrametiletilendiamina y después de la polimerización a 70 °C durante una hora, se añadió una solución que contiene 61 partes en peso de un butadieno previamente refinado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso) y luego se llevó a cabo la polimerización a 70 °C durante una hora. Además, se añadió una solución que contiene 18,5 partes en peso de estireno en ciclohexano y luego se efectuó la polimerización a 70 °C durante una hora. Después de eso, se hizo reaccionar el Modificador M1 en una cantidad molar equivalente a la del n-butillitio utilizada para la polimerización. El copolímero de bloques modificado resultante tuvo un contenido de estireno de 39% en peso con una proporción de los enlaces de vinilo en el resto de polibutadieno de 37%.

- 20 Al copolímero de bloques de acuerdo con lo obtenido con anterioridad, se añadió un catalizador de hidrogenación II en una cantidad de 100 ppm como Ti y se llevó a cabo la reacción de hidrogenación a una temperatura de 65 °C bajo una presión de hidrógeno de 0,7 MPa durante una hora. Después de eso, se añadió metanol, luego se añadió octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizador en una cantidad de 0,3 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de los copolímero de bloques. Luego se calentó la solución resultante del copolímero de bloques modificado hidrogenado en ciclohexano para eliminar el ciclohexano a fin de producir un copolímero de bloques modificado hidrogenado (Polímero 14). El análisis del polímero 14 mostró los resultados de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 2. En este caso, la proporción del copolímero de bloques no modificado incluido en el Polímero 14 fue 25 % en peso.

## 15) Polímero 15

- 30 En un autoclave equipado con un agitador y una camisa después de que se limpió, se secó y se purgó con nitrógeno, se cargó una solución que contiene 17,8 partes en peso de un estireno previamente purificado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso). Luego se añadieron n-butillitio y tetrametiletilendiamina y después de la polimerización a 70 °C durante una hora, se añadió una solución que contiene 66 partes en peso de un butadieno previamente refinado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso) y luego se llevó a cabo la polimerización a 70 °C durante una hora. Además, se añadió una solución que contiene 16,2 partes en peso de estireno en ciclohexano y luego se efectuó la polimerización a 70 °C durante una hora. Después de eso, se hizo reaccionar el Modificador M4 en una cantidad molar equivalente a la del n-butillitio utilizada para la polimerización. El copolímero de bloques modificado resultante tuvo un contenido de estireno de 34% en peso con una proporción de los enlaces de vinilo en el resto de polibutadieno de 42%.

- 40 Al copolímero de bloques modificado de acuerdo con lo obtenido con anterioridad, se añadió un catalizador de hidrogenación II en una cantidad de 100 ppm como Ti y se llevó a cabo la reacción de hidrogenación a una temperatura de 65 °C bajo una presión de hidrógeno de 0,7 MPa durante una hora. Después de eso, se añadió metanol, luego se añadió octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizador en una cantidad de 0,3 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del copolímero de bloques modificado hidrogenado. Luego se calentó la solución resultante del copolímero de bloques modificado hidrogenado en ciclohexano para eliminar el ciclohexano a fin de producir un copolímero de bloques modificado hidrogenado (Polímero 15). El análisis del polímero 15 mostró los resultados de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 2. La proporción del copolímero de bloques no modificado incluido en el Polímero 15 fue 25 % en peso.

## 16) Polímero 16

- 50 En un autoclave equipado con un agitador y una camisa después de que se limpió, se secó y se purgó con nitrógeno, se cargó una solución que contiene 35,1 partes en peso de un estireno previamente purificado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso). Luego se añadieron n-butillitio y tetrametiletilendiamina y después de la polimerización a 70 °C durante una hora, se añadió una solución que contiene 33 partes en peso de un butadieno previamente refinado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso) y luego se llevó a cabo la polimerización a 70 °C durante una hora. Además, se añadió una solución que contiene 31,9 partes en peso de estireno en ciclohexano y luego se efectuó la polimerización a 70 °C durante una hora. Después de eso, se hizo reaccionar el Modificador M5 en una cantidad molar equivalente a la del n-butillitio utilizada para la polimerización. El

copolímero de bloques modificado resultante tuvo un contenido de estireno de 67% en peso con una proporción de los enlaces de vinilo en el resto de polibutadieno de 18%.

5 Al copolímero de bloques modificado de acuerdo con lo obtenido con anterioridad, se añadió un catalizador de hidrogenación II en una cantidad de 100 ppm como Ti y se llevó a cabo la reacción de hidrogenación a una temperatura de 65 °C bajo una presión de hidrógeno de 0,7 MPa durante una hora. Después de eso, se añadió metanol, luego se añadió octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizador en una cantidad de 0,3 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del copolímero de bloques modificado hidrogenado. Luego se calentó la solución resultante del copolímero de bloques modificado hidrogenado en ciclohexano para eliminar el ciclohexano a fin de producir un copolímero de bloques modificado hidrogenado (Polímero 16). El análisis del polímero 16 mostró los resultados de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 2. En este caso, la proporción del copolímero de bloques no modificado incluido en el Polímero 16 fue 30% en peso.

17) Polímero 17

15 El Polímero 17 se preparó en el mismo procedimiento que para el Polímero 16, excepto que se añadió el catalizador de hidrogenación I en una cantidad de 100 ppm como Ti y se llevó a cabo la reacción de hidrogenación a una temperatura de 65 °C bajo una presión de hidrógeno de 0,7 MPa con una relación de hidrogenación de 60%. Las propiedades del Polímero 17 se muestran en la Tabla 2.

18) Polímero 18

20 En un autoclave equipado con un agitador y una camisa después de que se limpió, se secó y se purgó con nitrógeno, se cargó una solución que contiene 20 partes en peso de un estireno previamente purificado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso). Luego se añadió n-butillitio y después de la polimerización a 70 °C durante una hora, se añadió una solución que contiene 30 partes en peso de un butadieno previamente refinado en ciclohexano (una concentración de 20% en peso) y luego se llevó a cabo la polimerización a 70 °C durante una hora. Además, se añadió una solución que contiene 50 partes en peso de estireno en ciclohexano y luego se efectuó la polimerización a 70 °C durante una hora. El copolímero de bloques resultante tuvo un contenido de estireno de 70% en peso con una proporción de los enlaces de vinilo en el resto de polibutadieno de 11%. Además, se añadió octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizador en una cantidad de 0,3 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de los copolímero de bloques. Luego se calentó la solución resultante copolímero de bloques en ciclohexano para eliminar el ciclohexano a fin de producir un copolímero de bloques (Polímero 18). El análisis del polímero 18 mostró los resultados de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 2.

30 19) Polímero 19

El Polímero 19 se preparó en el mismo procedimiento que para el Polímero 11, excepto que se controló la cantidad de n-butillitio para reducir el peso molecular. Las propiedades del Polímero 19 se muestran en la Tabla 2.

20) Polímero 20

35 Polímero 20 se preparó en el mismo procedimiento que para el Polímero 19, excepto que no se empleó el modificador. Las propiedades del Polímero 20 se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Núm. de muestra	Contenido de estireno (% en peso)	Proporción de Enlaces de vinilo (%)	Peso molecular promedio en peso (X10.000)	Tipos de Modificador	Relación de bloques de homopolímero de estireno (%)	Relación de hidrogenación (%)	Proporción de unidades 1.2C=C (%)
Polímero 11	28	38	18	M5	99	98	0
Polímero 12	28	38	18	Ninguno	99	98	0
Polímero 13	28	38	38	SiCl <sub>4</sub>	99	98	0
Polímero 14	39	37	40	M1	93	98	0

Núm. de muestra	Contenido de estireno (% en peso)	Proporción de Enlaces de vinilo (%)	Peso molecular promedio en peso (X10.000)	Tipos de Modificador	Relación de bloques de homopolímero de estireno (%)	Relación de hidrogenación (%)	Proporción de unidades 1.2C=C (%)
Polímero 15	34	92	25	M4	91	98	0
Polímero 16	67	18	8	M5	91	98	0
Polímero 17	67	18	8	M5	91	60	0,5
Polímero 18	70	11	11	Ninguno	90	0	12
Polímero 19	28	38	8	M5	99	98	0
Polímero 20	28	38	8	Ninguno	99	98	0

**[Ejemplo 1]**

5 Se mezcló una solución del Polímero 1 en ciclohexano con sílice A en una cantidad de 5 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del Polímero 1. Se muestreó una parte de esta solución de mezcla y se dejó permanecer durante un día y una noche. Se dispersó sílice A finamente de manera uniforme y se separó poco sílice para precipitarse a partir de la solución de mezcla. Por lo tanto se podría confirmar que el Polímero 1 y el sílice A se unificaron íntimamente para formar una condición compuesta.

10 Luego, la solución de mezcla del Polímero 1 y el sílice A se calentó para eliminar el ciclohexano a fin de producir una composición de copolímero de bloques. Las propiedades físicas de la composición resultante se muestran en la Tabla 3.

**[Ejemplo comparativo 1]**

De manera similar al Ejemplo 1, a una solución de Polímero 2, se añadió sílice A para producir una mezcla. Se muestreó una parte de esta solución y se dejó permanecer durante un día y una noche. Como resultado, se precipitó el sílice A y no se pudo desarrollar ninguna condición compuesta como en el Ejemplo 1.

15 Luego, se calentó la solución de mezcla del Polímero 2 y el sílice A de acuerdo con lo anterior para eliminar el ciclohexano a fin de producir una composición de copolímero de bloques. Las propiedades físicas de la composición resultante se muestran en la Tabla 3.

**[Ejemplos comparativos 2 y 3]**

20 Se prepararon una composición de copolímero de bloques que tiene una cantidad de sílice A incorporada menor que intervalo de la cantidad en formulación definida en la presente invención (Ejemplo comparativo 2), y una composición de copolímero de bloques que tiene una cantidad de sílice A incorporada superior a dicho intervalo (Ejemplo comparativo 3) en el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1. Las composiciones resultantes tienen propiedades físicas de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 3.

**[Ejemplo 2]**

25 Se mezcló una solución del Polímero 3 en ciclohexano con sílice A en una cantidad de 5 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del Polímero 3. Se muestreó una parte de esta solución y se dejó permanecer durante un día y una noche. Se dispersó Sílice A finamente de manera uniforme y se separó poco sílice A para precipitarse a partir de la solución. Por lo tanto se podría confirmar que el Polímero 3 y el sílice A se unificaron íntimamente para formar una condición compuesta.

Luego, se calentó la solución de mezcla del Polímero 3 y el sílice A de acuerdo con lo descrito con anterioridad para eliminar el ciclohexano a fin de producir una composición de copolímero de bloques. Las propiedades físicas de la composición resultante se muestran en la Tabla 3.

5 Además, el examen de la resistencia a la abrasión de esta composición mostró que una cantidad de abrasión fue 14 mg.

**[Ejemplo comparativo 4]**

De manera similar al Ejemplo 2, a una solución de Polímero 4 en ciclohexano, se añadió sílice A para producir una mezcla. Se muestreó una parte de esta solución y se dejó permanecer durante un día y una noche. Como resultado, se precipitó el sílice A y no se pudo desarrollar ninguna condición compuesta como en el Ejemplo 2.

10 Luego, la solución de mezcla del Polímero 4 y el sílice A de acuerdo con lo anterior se calentó para eliminar el ciclohexano a fin de producir una composición de copolímero de bloques. Las propiedades físicas de la composición resultante se muestran en la Tabla 3.

Además, el examen de la resistencia a la abrasión de esta composición mostró que una cantidad de abrasión fue 25 mg.

15 **[Ejemplo 3]**

Se mezclaron 100 partes en peso del Polímero 5 y 30 partes en peso de sílice B en un extrusor de doble tornillo con dos tornillos de una L/D 34 y 30 mm  $\varnothing$  girando en la misma dirección para producir una composición de copolímero de bloques. Se operó el extrusor a una temperatura de extrusión de 210 °C, y una revolución de 200 rpm. La composición resultante tuvo una turbidez de 55 %.

20 **[Ejemplo comparativo 5]**

Con el Polímero 6, se obtuvo una composición de copolímero de bloques en el mismo procedimiento que en el Ejemplo 3. La composición resultante tuvo una turbidez de 80% de modo que fuese inferior en transparencia a la composición del Ejemplo 3.

**[Ejemplo 4] (para referencia, no pertenece a la presente invención)**

25 Se mezcló una solución de Polímero 7 en ciclohexano con sílice B en una cantidad de 5 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del Polímero 7. Se muestreó una parte de esta solución y se dejó permanecer durante un día y una noche. Se dispersó sílice B finamente de manera uniforme y se separó poco sílice B para precipitarse a partir de la solución. Por lo tanto se podría confirmar que el Polímero 7 y el sílice B se unificaron íntimamente para formar una condición compuesta.

30 **[Ejemplo 5] (para referencia, no pertenece a la presente invención)**

Se mezcló una solución de Polímero 8 en ciclohexano con sílice C en una cantidad de 10 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del Polímero 8. Se muestreó una parte de esta solución y se dejó permanecer durante un día y una noche. Se dispersó sílice C finamente de manera uniforme y se separó poco sílice C para precipitarse a partir de la solución. Por lo tanto se podría confirmar que el Polímero 8 y el sílice C se unificaron íntimamente para formar una condición compuesta.

35 **[Ejemplo 6]**

Se mezcló una solución de Polímero 9 en ciclohexano con sílice A en una cantidad de 20 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del Polímero 9. Se muestreó una parte de esta solución y se dejó permanecer durante un día y una noche. Se dispersó sílice A finamente de manera uniforme y se separó poco sílice A para precipitarse a partir de la solución. Por lo tanto se podría confirmar que el Polímero 9 y el sílice A se unificaron íntimamente para formar una condición compuesta.

**[Ejemplo 7]**

45 Se mezcló una solución de Polímero 10 en ciclohexano con sílice A en una cantidad de 5 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del Polímero 10. Se muestreó una parte de esta solución y se dejó permanecer durante un día y una noche. Se dispersó sílice A finamente de manera uniforme y se separó poco sílice A para precipitarse a partir de la solución. Por lo tanto se podría confirmar que el Polímero 10 y el sílice A se unificaron íntimamente para formar una condición compuesta.

Tabla 3

	Componentes de la composición				Propiedades físicas de la composición		
	Componente (1)		Componente (2)		Transparencia Turbidez (%)	Resistencia al calor $\Delta$ Temp. de inflexión ( °C)	procesabilidad
	Tipo	Contenido (partes en peso)	Tipo	Contenido (partes en peso)			
Ejemplo 1	Polímero 1	100	Sílice A	5	45	175	O
Ejemplo comp. 1	Polímero 2	100	Sílice A	5	- 77	130	O
Ejemplo comp. 2	Polímero 1	100	Sílice A	0,1	5	100	O
Ejemplo comp. 3	Polímero 1	100	Sílice A	60	no produce buenas formas		x
Ejemplo 2	Polímero 3	100	Sílice A	5	43	160	O
Ejemplo comp. 4	Polímero 4	100	Sílice A	5	75	125	O

**[Ejemplos 8 y 9]**

5 Se amasaron 100 partes en peso del Polímero 11 y un agente suavizante de caucho (PW-380) en fusión en un extrusor de doble tornillo con tornillos de 30 mm  $\varnothing$  a 230 °C y en las composiciones de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 4. Después de eso se añadieron el sílice A o C en una cantidad indicada en la Tabla 4 como el componente (2), una resina de polipropileno en una cantidad indicada en la Tabla 4 como el componente (3), y 0,88 partes en peso de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizador. Se amasó la mezcla resultante en fusión en un extrusor de doble tornillo con tornillos de 25 mm  $\varnothing$  a 230 °C para producir composiciones de copolímero de bloques. Las propiedades físicas de las composiciones resultantes se muestran en la Tabla 4.

**[Ejemplo comparativo 6]**

Se produjeron las composiciones de copolímero de bloques en el mismo procedimiento que el de los Ejemplos 8 y 9, excepto que no se incorporó sílice. Las propiedades físicas de las composiciones resultantes se muestran en la Tabla 4.

15 **[Ejemplo comparativo 7]**

Se produjeron las composiciones de copolímero de bloques en el mismo procedimiento que el de los Ejemplos 8 y 9, excepto que se incorporó el sílice B en una cantidad de 80 partes en peso. Las propiedades físicas de las composiciones resultantes se muestran en la Tabla 4.

**[Ejemplo comparativo 8]**

20 Se produjeron las composiciones de copolímero de bloques en el mismo procedimiento que el del Ejemplo 8 por el uso del Polímero 12. Las propiedades físicas de las composiciones resultantes se muestran en la Tabla 4.

**[Ejemplo comparativo 9]**

Se produjeron las composiciones de copolímero de bloques en el mismo procedimiento que el del Ejemplo 8 por el uso del Polímero 13. Las propiedades físicas de las composiciones resultantes se muestran en la Tabla 4.

**[Ejemplo 10]**

5 Se amasaron 100 partes en peso del Polímero 14 y 100 partes en peso de un agente suavizante de caucho (PW-380) en fusión en un extrusor de doble tornillo con tornillos de 30 mm  $\varnothing$  a 230 °C. Después de eso se añadieron el sílice A en una cantidad de 15 partes en peso como el componente (2), una resina de polipropileno en una cantidad de 34 partes en peso como el componente (3), y 0,88 partes en peso de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizador. Se amasó la mezcla resultante en fusión en un extrusor de doble tornillo con tornillos de 25 mm  $\varnothing$  a 230 °C para producir una composición de copolímero de bloques. Las propiedades físicas de la composición resultante se muestran en la Tabla 4.

**[Ejemplo 11] (para referencia, no pertenece a la presente invención)**

10 Se amasaron 100 partes en peso del Polímero 15 y 100 partes en peso de un agente suavizante de caucho (PW-380) en fusión en un extrusor de doble tornillo con tornillos de 30 mm  $\varnothing$  a 230 °C para producir una mezcla. Después de eso, a la mezcla, se añadieron el sílice A en una cantidad de 15 partes en peso como el componente (2), una resina de polipropileno en una cantidad de 34 partes en peso como el componente (3), y 0,88 partes en peso de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizador, y se amasó la totalidad en fusión en un extrusor de doble tornillo con tornillos de 25 mm  $\varnothing$  a 230 °C para producir una composición de copolímero de bloques. Las propiedades físicas de la composición resultante se muestran en la Tabla 4.

15

Tabla 4

		Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11*	Ej. Comp.6	Ej. Comp.7	Ej. Comp.8	Ej. Comp.9
Composición (partes en peso)	Polímero 11	100	100	-	-	100	100	-	-
	Polímero 12	-	-	-	-	-	-	100	-
	Polímero 13	-	-	-	-	-	-	-	100
	Polímero 14	-	-	100	-	-	-	-	-
	Polímero 15	-	-	-	100	-	-	-	-
	Sílice A	15	-	15	15	-	-	15	15
	Sílice B	-	-	-	-	-	80	-	-
	Sílice C	-	50	-	-	-	-	-	-
	Polipropileno	34	30	34	34	34	26	34	34
Agente suavizante de caucho	100	136	100	100	88	165	100	100	
Dureza (JIS A)		62	59	63	63	63	59	62	63
Conjunto de compresión permanente (%)		29	26	28	29	37	27	35	35
Resistencia a la rotura por tensión (MPa)		13	8	14	14	13	6	15	15
Procesabilidad		○	○	○	○	○	×	○	×
Tamaño de partícula promedio en una dispersión de rellenos ( $\mu\text{m}$ )		0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,4	0,4

\*únicamente para referencia, no pertenece a la presente invención

**[Ejemplos 12 y 13]**

5 Se amasaron 100 partes en peso del Polímero 11 y 100 partes en peso de un agente suavizante de caucho (PW-380) en fusión en un extrusor de doble tornillo con tornillos de 30 mm  $\varnothing$  a 230 °C. Después de eso se añadieron el sílice 2 en una cantidad mostrada en la Tabla 5 como el componente (2), una resina de polipropileno en una cantidad mostrada en la Tabla 5 como el componente (3), 3 partes en peso de resina de poliestireno, 7 partes en peso de una resina de polifeniléneter, y 0,88 partes en peso de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizador. Se amasó la mezcla resultante en fusión en un extrusor de doble tornillo con tornillos de 25 mm  $\varnothing$  a 270 °C para producir una composición de copolímero de bloques. Las propiedades físicas de la composición resultante se muestran en la Tabla 5.

10 **[Ejemplo comparativo 10]**

Se produjo una composición de copolímero de bloques en el mismo procedimiento que el del Ejemplo 12, excepto que se utilizó el Polímero 12. Las propiedades físicas de la composición resultante se muestran en la Tabla 5.

**[Ejemplo comparativo 11]**

15 Se produjo una composición de copolímero de bloques en el mismo procedimiento que el del Ejemplo 12 por el uso del Polímero 18. Las propiedades físicas de la composición resultante se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

		Ej. 12	Ej. 13	Ej. Comp. 10	Ej. Comp. 11
Composición (partes en peso)	Polímero 11	100	100	-	-
	Polímero 12	-	-	100	-
	Polímero 18	-	-	-	100
	Sílice B	15	90	15	15
	Polipropileno	34	30	34	34
	Agente suavizante de caucho	100	136	100	100
	Poliestireno	3	3	3	3
	Polifeniléneter	7	7	7	7
Dureza (JIS A)		62	60	62	Gelación y descomposición
Conjunto de compresión permanente (%)		30	26	37	
Tamaño de partícula promedio en una dispersión de rellenos ( $\mu\text{m}$ )		0,3	0,2	0,3	

**[Ejemplo 14]**

20 Se añadieron 100 partes en peso del Polímero 16, 10 partes en peso de sílice A como el componente (2), 271 partes en peso de resina de polipropileno y 834 partes en peso de resina de poliestireno como el componente (3), y 0,88 partes en peso de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizador y se amasó la mezcla resultante en fusión en un extrusor de doble tornillo con tornillos de 25 mm  $\varnothing$  a 230 °C para producir una composición de copolímero de bloques. Las propiedades físicas de la composición resultante se muestran en la Tabla 6.

25

**[Ejemplo 15]**

Se produjo una composición de copolímero de bloques en el mismo procedimiento que el del Ejemplo 14 por el uso del Polímero 17. Las propiedades físicas de la composición resultante se muestran en la Tabla 6.

**[Ejemplo comparativo 12]**

5 Se produjo una composición de copolímero de bloques en el mismo procedimiento que el del Ejemplo 15, excepto que no se utilizó el sílice. Las propiedades físicas de la composición resultante se muestran en la Tabla 6.

**[Ejemplo comparativo 13]**

10 Se produjo una composición de copolímero de bloques en el mismo procedimiento que el del Ejemplo 15, excepto que se utilizó el Polímero 18, pero no se utilizó el sílice. Las propiedades físicas de la composición resultante se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

		Ej. 14	Ej. 15	Ej. Comp. 12	Ej. Comp. 13
Composición (partes en peso)	Polímero 16	100	-	-	-
	Polímero 17	-	100	100	-
	Polímero 18	-	-	-	100
	Sílice A	10	10	-	-
	Polipropileno	271	271	271	271
	Poliestireno	834	834	834	834
resistencia a la flexión (MPa)		82	82	73	71
Resistencia al impacto Izod (J/m)		157	158	149	149

**[Ejemplo 16]**

15 Se añadieron 100 partes en peso del Polímero 19, 10 partes en peso del sílice C como el componente (2), y 0,88 partes en peso de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizador y se amasó la mezcla resultante en fusión en un extrusor de doble tornillo con tornillos de 25 mm  $\varnothing$  a 220 °C para producir una composición de copolímero de bloques. Las propiedades físicas de la composición resultante se muestran en la Tabla 7.

**[Ejemplo 17]**

20 Se produjo una composición de copolímero de bloques en el mismo procedimiento que el del Ejemplo 16, excepto que se incorporó Si69 en una cantidad de 10% en peso sobre la base del sílice C. Las propiedades físicas de la composición resultante se muestran en la Tabla 7.

**[Ejemplo comparativo 14]**

25 Se produjo una composición de copolímero de bloques en el mismo procedimiento que el del Ejemplo 16 por el uso del Polímero 20. Las propiedades físicas de la composición resultante se muestran en la Tabla 7.

**[Ejemplo comparativo 15]**

Se produjo una composición de copolímero de bloques en el mismo procedimiento que el del Ejemplo 17 por el uso del Polímero 20. Las propiedades físicas de la composición resultante se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

		Ej. 16	Ej. 17	Ej. Comp. 14	Ej. Comp. 15
Composición	Polímero 19 (partes en peso)	100	100	-	-
	Polímero 20 (partes en peso)	-	-	100	100
	Sílice C (partes en peso)	10	10	10	10
	Si69 (% en peso/sílice)	-	10	-	10
Resistencia a la tracción (MPa)		28	32	17	17
Elongación por tracción (%)		590	590	610	610

5 A partir de los resultados de los Ejemplos 1 a 17 (Ejemplos 4, 5 y 11, únicamente para referencia) y los Ejemplos comparativos 1 a 15 de acuerdo con lo descrito con anterioridad, se puede ver que la composición de copolímero de bloques de la presente invención es excelente en la resistencia al calor, resistencia mecánica, transparencia, resistencia a la abrasión, y procesabilidad y que una composición de copolímero de bloques que tiene además un polímero olefínico incorporado es excelente en la resistencia mecánica, el conjunto de compresión permanente, la resistencia al impacto, y la procesabilidad.

#### Aplicabilidad industrial

10 La composición de copolímero de bloques modificado de la presente invención que comprende cantidades específicas de (1) un copolímero de bloques modificado específicamente estructurado que contiene grupos funcionales específicos o los productos de hidrogenación de los mismos y (2) por lo menos uno de los rellenos seleccionados del grupo que consiste en rellenos inorgánicos a base de sílice, óxidos metálicos, e hidróxidos de metales es excelente en la resistencia al calor, resistencia mecánica, transparencia, resistencia a la abrasión, y procesabilidad. Además, la incorporación de un polímero olefínico en la composición de acuerdo con lo anterior puede mejorar aún más la resistencia mecánica, el conjunto de compresión permanente, la resistencia al impacto, y la procesabilidad.

20 Al hacer uso de las características de acuerdo con lo descrito con anterioridad, la composición de copolímero de bloques modificado de la presente invención permite el procesamiento en varios artículos conformados, por ejemplo por medio de moldeo por inyección o moldeo por extrusión. Por lo tanto, por ejemplo se puede utilizar para partes de automóviles, aparatos eléctricos domésticos, protectores de cables, partes médicas, calzados y bienes varios.

**REIVINDICACIONES**

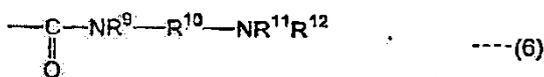
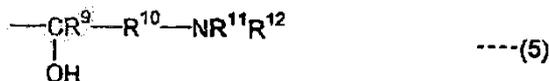
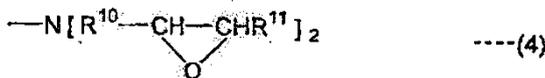
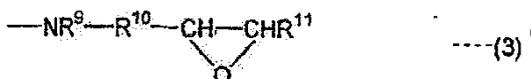
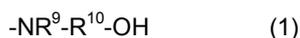
1. Una composición de copolímero de bloques modificado que comprende:

5 (1) un copolímero de bloques modificado que consiste en un bloque de polímero A que comprende principalmente un hidrocarburo aromático de vinilo y un bloque de polímero B que comprende principalmente un dieno conjugado, o un producto de hidrogenación del copolímero, y

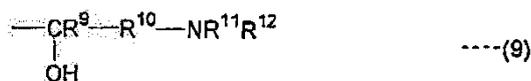
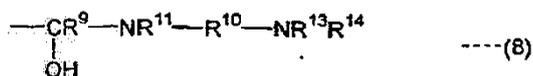
(2) por lo menos uno de los rellenos seleccionados del grupo que consiste en rellenos inorgánicos a base de sílice, óxidos metálicos e hidróxidos de metales,

en donde la cadena molecular del componente (1) tiene en los terminales del mismo un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en los grupos que tienen las siguientes fórmulas (1) a (6), (8) y (9):

10



15



en las que

20  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{12}$  a  $\text{R}^{14}$  son un hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que tiene átomos de carbono de 1 a 24, o un grupo hidrocarbonado que tiene un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidróxido, un grupo epoxi, un grupo silanol, y un grupo alcóxisilano y que tienen átomos de carbono de 1 a 24;

$\text{R}^{10}$  es una cadena hidrocarbonada que tiene átomos de carbono de 1 a 30, o una cadena hidrocarbonada que tiene un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidróxido, un grupo epoxi, un grupo silanol, y un grupo alcóxisilano y que tienen átomos de carbono de 1 a 30;

25 los grupos hidrocarbonados  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{12}$  a  $\text{R}^{14}$  y una cadena hidrocarbonada  $\text{R}^{10}$  pueden tener un elemento tal como oxígeno, nitrógeno o silicio unidos en la forma de unión distinta del grupo hidróxido, el grupo epoxi, el grupo silanol, y el grupo alcóxisilano; y

$\text{R}^{11}$  es un hidrógeno o un grupo alquilo que tiene átomos de carbono de 1 a 8;

30 el componente (1) tiene un contenido del hidrocarburo aromático de vinilo de 5 a 95 % en peso; la cantidad del componente (2) es 0,5 a 50 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del componente (1); y el componente (2) tiene un tamaño de partícula promedio en una dispersión de 0,01 a 2  $\mu\text{m}$ , en donde el copolímero de bloques modificado tiene una estructura expresada por una de las siguientes fórmulas generales:

- 5
- (A-B)<sub>n</sub>-X,  
 (B-A)<sub>n</sub>-X,  
 A-(B-A)<sub>n</sub>-X,  
 B-(A-B)<sub>n</sub>-X,  
 X-(A-B)<sub>n</sub>-X,  
 X-A-(B-A)<sub>n</sub>-X,  
 X-B-(A-B)<sub>n</sub>-X,  
 [(B-A)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>-X,  
 [(A-B)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>-X,  
 10 [(B-A)<sub>n</sub>-B]<sub>m</sub>-X,  
 [(A-B)<sub>n</sub>-A]<sub>m</sub>-X

en las que

A representa un bloque de polímero que comprende principalmente un hidrocarburo aromático de vinilo, y B representa un bloque de polímero que comprende principalmente un dieno conjugado,

15 n es un número entero de 1 o más, por lo general 1 a 5, y m es un número entero de 2 o más, por lo general 2 a 10, y

X es residuo de un agente modificador que tiene el grupo funcional seleccionado de (1) a (6), (8) y (9) unido a los terminales de su cadena molecular.

20 **2.** La composición de copolímero de bloques modificado según la reivindicación 1, que comprende además (3) un polímero olefínico, la cantidad del componente (3) es 10 a 500 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso del componente (1).

25 **3.** La composición de copolímero de bloques modificado según la reivindicación 1 o 2, en donde la relación de bloques de los hidrocarburos aromáticos de vinilo no es menor que 50% de la totalidad de hidrocarburos aromáticos de vinilo en el componente (1), en donde la relación de bloques de los hidrocarburos aromáticos de vinilo se determina de acuerdo con la siguiente ecuación:

Relación de bloques de hidrocarburos aromáticos de vinilo (%) =

$$\frac{[(\text{Masa de bloques de polímero de hidrocarburos aromáticos de vinilo en el copolímero de bloques}) / (\text{Masa de la totalidad de hidrocarburos aromáticos de vinilo en el copolímero de bloques})] \times 100}{}$$

30 **4.** La composición de copolímero de bloques modificado según la reivindicación 1 o 2, en donde el componente (1) es un producto de hidrogenación del copolímero de bloques modificado, cuya relación de hidrogenación no es menor que 10 %, la proporción de una unidad estructural que tiene un enlace de vinilo para la totalidad de las unidades estructurales originadas a partir de los dienos conjugados en el producto hidrogenado en el intervalo de 10 a 85 %, y la proporción de una unidad 1.2C=C no es superior a 15 %.

35 **5.** La composición de copolímero de bloques modificado según la reivindicación 1 o 2, en donde el componente (2) es por lo menos uno de los rellenos seleccionados del grupo que consiste en sílice, wollastonita, montmorillonita, zeolitas, alúmina, óxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de zinc, lana de escoria, fibras de vidrio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, silicato de magnesio hidratado, silicato de aluminio hidratado, carbonato de magnesio básico, e hidrotalcita.

40 **6.** La composición de copolímero de bloques modificado según la reivindicación 1 o 2, que contiene un agente de acoplamiento de silano en una cantidad de 0,1 a 20% en peso sobre la base de la cantidad del componente (2).