

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 878**

51 Int. Cl.:

**C08F 297/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2006 PCT/JP2006/324432**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2007 WO07069521**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2006 E 06834187 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 1961778**

54 Título: **Copolímero de bloques y producto hidrogenado del mismo**

30 Prioridad:

**14.12.2005 JP 2005359763**

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

**29.04.2019**

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)  
1621, Sakazu Kurashiki-city  
Okayama 710-8622, JP**

72 Inventor/es:

**SUZUKI, KENJI y  
SHACHI, KENJI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 710 878 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Copolímero de bloques y producto hidrogenado del mismo

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un copolímero de bloques de compuesto vinílico aromático y un producto hidrogenado del mismo.

**Antecedentes de la técnica**

10 Se han utilizado convencionalmente copolímeros de bloques de compuesto vinílico aromático en diversos mejoradores de resina, adhesivos y similares, aprovechando su excelente flexibilidad, propiedades de adhesión y similares. Sin embargo, los copolímeros de bloques de compuesto vinílico aromático son en sí mismos no polares y no reactivos. Así, mientras que estos copolímeros muestran afinidad hacia materiales no polares tales como poliolefinas, poliestirenos y suavizantes procedentes del petróleo tales como aceites de proceso, no muestran afinidad hacia materiales polares tales como plásticos técnicos u otras resinas de este tipo, compuestos inorgánicos o similares. Además, dado que muchos plásticos técnicos tienen generalmente una resistencia al calor muy superior a la de los copolímeros de bloques de compuesto vinílico aromático, cuando se añade un copolímero de bloques de compuesto vinílico aromático como mejorador, surgen problemas tales como el empeoramiento de la resistencia al calor. Por tanto, existe la necesidad de impartir polaridad, reactividad y resistencia al calor a copolímeros de bloques de compuesto vinílico aromático.

15 Los métodos que se han propuesto para introducir un grupo funcional en un polímero incluyen: un método en el cual se hace reaccionar con dióxido de carbono y una sal metálica del ácido  $\alpha$ -cloroacético o similar el extremo activo durante la polimerización aniónica del isopreno, de forma que se introduce en el extremo un grupo carboxilo (Documento no de patente 1); un método en el cual se produce un copolímero de bloques funcionalizado haciendo reaccionar en una extrusora un copolímero de bloques de compuesto vinílico aromático con un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo, en presencia de un iniciador radicalico (Documentos de patente 1 y 2).

20 Sin embargo, el Documento no de patente 1 no describe realmente ningún ejemplo en el cual se introduzca un grupo carboxilo en un copolímero de bloques de compuesto vinílico aromático. Además, la posición del grupo carboxilo introducido en este método está limitada a los extremos, lo que significa que no es posible introducir un gran número de grupos carboxilo. En consecuencia, los efectos de impartir polaridad son pequeños, y casi no se dan efectos de impartir resistencia al calor. Además, aunque se imparte polaridad con los métodos de los Documentos de patente 1 y 2, dado que los sitios de introducción de un grupo funcional están limitados a una cadena alifática, no se manifiesta suficiente resistencia al calor.

[Documento de patente 1] Solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública n.º Sho 63-254119

[Documento de patente 2] Solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública n.º Sho 64-79212

[Documento no de patente 1] Eur. Polym. J., 1992, vol. 28, n.º 7, pág. 765

25 El documento EP0857758 describe un método que es similar al presente método, pero en el que se utiliza un copolímero de bloques que contiene unidades de estireno.

30 El documento JP2004162650 describe la preparación de un copolímero de bloques que tiene unidades de metilestireno según lo requerido por las presentes reivindicaciones, que después se hace reaccionar con diacrilato de 1,9-nonanodiol.

**Descripción de la invención**

40 Problemas a resolver por la invención

Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un copolímero de bloques de compuesto vinílico aromático que tenga polaridad, reactividad y resistencia al calor.

Medios para resolver los problemas

Según la presente invención, el objeto antes descrito se puede lograr proporcionando:

45 (1) un copolímero de bloques o producto hidrogenado del mismo que tiene un bloque polimérico A y un bloque polimérico B, en donde:

50 el bloque polimérico A comprende principalmente una unidad de compuesto vinílico aromático y la unidad de compuesto vinílico aromático contiene una unidad de estireno en la cual un grupo alquilo que tiene al menos un grupo funcional seleccionado de un grupo carboxilo y un grupo derivado del mismo está unido a un anillo bencénico; y

el bloque polimérico B comprende principalmente una unidad de dieno conjugado;

en donde el grupo carboxilo y el grupo derivado del mismo son al menos un grupo seleccionado del grupo consistente en un grupo carboxilo y una sal del mismo, un grupo éster, un grupo amida y un grupo anhídrido de ácido; y

- 5 (3) un método para producir el copolímero de bloques o producto hidrogenado del mismo según el apartado (1), que comprende:

añadir un compuesto insaturado que tiene al menos un grupo funcional seleccionado de un grupo carboxilo y un grupo derivado del mismo a un copolímero de bloques o producto hidrogenado del mismo (en lo sucesivo, a estos se les denomina colectivamente a veces "copolímero de bloques (I<sub>0</sub>)" que tiene un bloque polimérico A<sub>0</sub> y un  
10 bloque polimérico B<sub>0</sub>, en donde:

el bloque polimérico A<sub>0</sub> comprende 70% en masa o más de una unidad de compuesto vinílico aromático y la unidad de compuesto vinílico aromático contiene una unidad de estireno en la cual un grupo alquilo está unido a un anillo bencénico; y

el bloque polimérico B<sub>0</sub> comprende 70% en masa o más de una unidad de dieno conjugado.

## 15 Efecto de la invención

Según la presente invención se proporciona un elastómero termoplástico (copolímero de bloques de compuesto vinílico aromático) que tiene polaridad y reactividad, y que también tiene excelente resistencia al calor (por ejemplo, deformación permanente a 70°C) debido a que posee, en su bloque duro, una unidad de estireno en la cual un grupo alquilo que tiene al menos un grupo funcional seleccionado de un grupo carboxilo y un grupo derivado del mismo  
20 está unido a un anillo bencénico.

### Mejor modo para llevar a cabo la invención

Se describirá ahora con más detalle la presente invención.

El copolímero de bloques o producto hidrogenado del mismo según la presente invención es un copolímero de bloques o producto hidrogenado del mismo (en lo sucesivo, a estos se les denomina colectivamente a veces "copolímero de bloques modificado (I)") que tiene un bloque polimérico A y un bloque polimérico B. El bloque polimérico A comprende principalmente una unidad de compuesto vinílico aromático. La unidad de compuesto vinílico aromático contiene una unidad de estireno en la cual un grupo alquilo que tiene al menos un grupo funcional seleccionado de un grupo carboxilo y un grupo derivado del mismo (en lo sucesivo, a esto se lo denomina a veces "grupo funcional") está unido a un anillo bencénico. El bloque polimérico B comprende principalmente una unidad de  
30 dieno conjugado. El copolímero de bloques o producto hidrogenado del mismo según la presente invención se produce añadiendo un compuesto insaturado que tiene un grupo funcional al copolímero de bloques (I<sub>0</sub>) descrito más arriba.

Los ejemplos de tal unidad de compuesto vinílico aromático que constituye el bloque polimérico A<sub>0</sub> en el copolímero de bloques (I<sub>0</sub>) incluyen unidades derivadas de estireno; α-metilestireno; β-metilestireno; un alquilestireno en el cual un grupo alquilo está unido a un anillo bencénico, tal como o-alquilestireno, m-alquilestireno, p-alquilestireno, 2,4-dialquilestireno, 3,5-dialquilestireno y 2,4,6-trialquilestireno; un alquilestireno halogenado que tiene uno o más de los átomos de hidrógeno del grupo alquilo del alquilestireno sustituidos con un átomo de halógeno; un estireno halogenado tal como monofluoroestireno, difluoroestireno, monocloroestireno y dicloroestireno; metoxiestireno, vinilnaftaleno y vinilantraceno. Entre estos, se prefieren las unidades derivadas de estireno, α-metilestireno, un alquilestireno en el cual un grupo alquilo está unido a un anillo bencénico, y un alquilestireno halogenado (en lo sucesivo, a alquilestireno y a alquilestireno halogenado se les denomina colectivamente "alquilestireno").

Preferiblemente, las unidades derivadas de un alquilestireno son una unidad de alquilestireno en la cual un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono está unido a un anillo bencénico. Los ejemplos de ello pueden incluir unidades derivadas de o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 3,5-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, o-etilestireno, m-etilestireno, p-etilestireno, 2,4-dietilestireno, 3,5-dietilestireno, 2,4,6-trietilestireno, o-propilestireno, m-propilestireno, p-propilestireno, 2,4-dipropilestireno, 3,5-dipropilestireno, 2,4,6-tripropilestireno, 2-metil-4-etilestireno, 3-metil-5-etilestireno, o-clorometilestireno, m-clorometilestireno, p-clorometilestireno, 2,4-bis(clorometil)estireno, 3,5-bis(clorometil)estireno, 2,4,6-tri(clorometil)estireno, o-diclorometilestireno, m-diclorometilestireno, p-diclorometilestireno y similares. El  
45 bloque polimérico A<sub>0</sub> puede tener una unidad derivada de uno o más de los ejemplos arriba descritos en calidad de unidad de alquilestireno. De estos, se prefiere una unidad de p-metilestireno como unidad de alquilestireno, ya que es fácilmente asequible.

El bloque polimérico A<sub>0</sub> del copolímero de bloques (I<sub>0</sub>) corresponde a los segmentos duros de un elastómero termoplástico. El grupo alquilo unido a un anillo bencénico en una unidad de alquilestireno sirve para introducir un grupo funcional en los segmentos duros del copolímero de bloques.  
55

- La proporción de unidad de alquilestireno en el bloque polimérico  $A_0$  es preferiblemente 1% en masa o más, con mayor preferencia 10% en masa o más y con aún mayor preferencia 40% en masa o más, basada en la masa del bloque polimérico  $A_0$  que constituye el copolímero de bloques ( $I_0$ ) (si el copolímero de bloques ( $I_0$ ) tiene dos o más bloques poliméricos  $A_0$ , entonces se basa en la masa total del mismo). El bloque polimérico  $A_0$  puede estar  
 5 constituido por entero de unidades de alquilestireno. Si la proporción de unidad de alquilestireno es inferior a 1% en masa, no se pueden introducir suficientemente los grupos funcionales en el bloque polimérico  $A_0$ . Esto significa que el copolímero de bloques obtenido puede no presentar suficiente reactividad. En el bloque polimérico  $A$ , la unidad de alquilestireno puede estar unida a las otras unidades de compuesto vinílico aromático, ya sea al azar, en bloques o a modo de cuña.
- 10 Preferiblemente, la cantidad de bloque polimérico  $A_0$  contenida en el copolímero de bloques ( $I_0$ ) se sitúa en el intervalo de 10% en masa a 40% en masa. Si la cantidad es inferior a 10% en masa, entonces la capacidad de los bloques duros formados a partir del bloque polimérico  $A_0$  para añadirse y reaccionar empeora, y la resistencia al calor del copolímero de bloques modificado obtenido tiende a disminuir. Si la cantidad es mayor que 40% en masa, entonces la flexibilidad del copolímero de bloques modificado obtenido tiende a decrecer.
- 15 El bloque polimérico  $A_0$  puede incluir, junto con la unidad de compuesto vinílico aromático que contiene una unidad de alquilestireno, una pequeña cantidad de unidades derivadas de otros monómeros polimerizables, si fuera necesario. En tal caso, la proporción de unidades derivadas de otros monómeros polimerizables es 30% en masa o menos, y más preferiblemente 10% en masa o menos, basada en la masa del bloque polimérico  $A_0$  que constituye el  
 20 copolímero de bloques ( $I_0$ ) (si el copolímero de bloques ( $I_0$ ) tiene dos o más bloques poliméricos  $A_0$ , entonces se basa en la masa total del mismo). Los ejemplos de estos otros monómeros polimerizables incluyen butadieno, isopreno y similares.
- Los ejemplos del dieno conjugado del que se deriva una unidad de dieno conjugado que constituye el bloque polimérico  $B_0$  en el copolímero de bloques ( $I_0$ ) incluyen butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno,  
 25 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno y similares. El bloque polimérico  $B$  puede estar constituido exclusivamente por un tipo de unidad derivada de estos dienos conjugados, o bien puede estar constituido por dos o más tipos de ellas. Entre estas, el bloque polimérico  $B_0$  está constituido preferiblemente por unidades derivadas de butadieno, de isopreno o de una mezcla de butadieno e isopreno. Cabe señalar que no están especialmente limitados el tipo ni la cantidad de microestructura del bloque polimérico  $B_0$ . Cuando se emplean juntos dos o más dienos conjugados, estos dienos pueden estar enlazados entre sí de forma aleatoria o bien en bloques, o a modo de cuña, o mediante dos o más de  
 30 estas formas de enlace.
- El bloque polimérico  $B_0$  puede incluir, junto con las unidades de dieno conjugado, una pequeña cantidad de unidades estructurales derivadas de otros monómeros polimerizables, si fuera necesario. En tal caso, la proporción de tales  
 35 otras unidades monoméricas polimerizables es 30% en masa o menos, y más preferiblemente 10% en masa o menos, basada en la masa del bloque polimérico  $B_0$  que constituye el copolímero de bloques ( $I_0$ ) (si el copolímero de bloques ( $I_0$ ) tiene dos o más bloques poliméricos  $B_0$ , entonces se basa en la masa total del mismo). Los ejemplos de estos otros monómeros polimerizables incluyen estireno,  $\alpha$ -metilestireno y los alquilestirenos antes mencionados que constituyen las unidades de alquilestireno (preferiblemente,  $p$ -metilestireno) y similares.
- Preferiblemente, el bloque polimérico  $B_0$  es: un bloque de poliisopreno que comprende unidades de isopreno o un  
 40 bloque de poliisopreno hidrogenado en el cual algunos o todos los enlaces dobles carbono-carbono procedentes de las unidades de isopreno han sido hidrogenados; un bloque de polibutadieno que comprende unidades de butadieno o un bloque de polibutadieno hidrogenado en el cual algunos o todos los enlaces dobles carbono-carbono procedentes de las unidades de butadieno han sido hidrogenados; o un bloque de copolímero de isopreno/butadieno que comprende unidades de isopreno y unidades de butadieno o un bloque de copolímero de isopreno/butadieno hidrogenado en el cual algunos o todos los enlaces dobles carbono-carbono procedentes de las unidades de  
 45 isopreno y de las unidades de butadieno han sido hidrogenados.
- En el copolímero de bloques ( $I_0$ ) no está especialmente limitada la manera de enlazar el bloque polimérico  $A_0$  y el  
 50 bloque polimérico  $B_0$ , siempre que estén enlazados entre sí. La forma de enlace puede ser cualquiera de lineal, ramificada, radial o una combinación de dos o más de estas. Preferiblemente, el bloque polimérico  $A_0$  y el bloque polimérico  $B_0$  están enlazados de manera lineal. Si el bloque polimérico  $A_0$  es "A" y el bloque polimérico  $B_0$  es "B", los ejemplos incluyen copolímeros tribloque representados por A-B-A, copolímeros tetrabloque representados por A-B-A-B y copolímeros pentabloque representados por A-B-A-B-A. De estos, se emplean preferiblemente los copolímeros tribloque ("A-B-A"), debido a la flexibilidad y fácil producción del copolímero de bloques ( $I_0$ ).
- Aunque el peso molecular medio en número del copolímero de bloques ( $I_0$ ) no está especialmente limitado, se sitúa  
 55 preferiblemente en el intervalo de 30.000 a 1.000.000, y más preferiblemente en el intervalo de 40.000 a 200.000. En la presente memoria, la expresión "peso molecular promedio en número" significa el peso molecular medio en número determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) utilizando patrones de poliestireno.
- El copolímero de bloques ( $I_0$ ) se puede producir, por ejemplo, mediante una técnica de polimerización aniónica conocida tal como la que se describe a continuación. Específicamente, si se emplea un iniciador tal como un

compuesto de alquil-litio, se polimerizan secuencialmente el alquilestireno del cual se derivan las unidades de alquilestireno, o una mezcla de este alquilestireno y un compuesto vinílico aromático, y el compuesto de dieno conjugado, para producir un copolímero de bloques (es decir, un copolímero de bloques ( $I_0$ ) no hidrogenado). La reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico, tal como n-hexano y ciclohexano, que es inerte a la reacción de polimerización.

En caso necesario, se puede hidrogenar adicionalmente el copolímero de bloques no hidrogenado obtenido. Esta reacción de hidrogenación del copolímero de bloques se puede llevar a cabo en un solvente hidrocarbonado saturado, tal como ciclohexano, típicamente a una temperatura de reacción de 20°C a 100°C y una presión de hidrógeno de 0,1 MPa a 10 MPa, en presencia de un catalizador de hidrogenación, proporcionando un producto hidrogenado del copolímero de bloques (es decir, el copolímero de bloques ( $I_0$ ) hidrogenado). Los ejemplos del catalizador de hidrogenación incluyen: un níquel Raney; un catalizador heterogéneo que contiene un metal tal como platino, paladio, rutenio, rodio y níquel, sobre un soporte de, por ejemplo, carbono, alúmina o tierra de diatomeas; un catalizador de Ziegler que combina un compuesto organometálico que comprende un metal del grupo 9 o 10, tal como níquel y cobalto, y un compuesto de organoaluminio, tal como trietilaluminio y triisobutilaluminio, o un compuesto de organolitio; y un catalizador de metaloceno que combina un compuesto de bis(ciclopentadienilo) de un metal de transición, tal como titanio, circonio y hafnio, y un compuesto organometálico que comprende litio, sodio, potasio, aluminio, cinc, magnesio o similares.

El grado de hidrogenación puede ajustarse adecuadamente de acuerdo con las propiedades físicas exigidas para el copolímero de bloques modificado de la presente invención. Sin embargo, cuando se enfatiza la resistencia al calor y similares, y cuando se desea aumentar la cantidad introducida de grupos funcionales en el polímero de bloques  $A_0$ , preferiblemente 80% o más de los enlaces dobles carbono-carbono procedentes de las unidades de dieno conjugado del bloque polimérico  $B_0$  que constituye el copolímero de bloques ( $I_0$ ) están hidrogenados. En cuanto al grado de hidrogenación, es más preferible 90% o más y es aún más preferible 95% o más. El grado de hidrogenación de los enlaces dobles carbono-carbono procedentes de las unidades de dieno conjugado del bloque polimérico B se puede calcular a partir de los valores medidos de la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono en el bloque polimérico  $B_0$  antes y después de la reacción de hidrogenación, empleando técnicas de medida tales como yodimetría, espectrofotometría infrarroja, resonancia magnética nuclear y similares.

El copolímero de bloques modificado (I), que es un copolímero de bloques o producto hidrogenado del mismo que tiene un bloque polimérico A y un bloque polimérico B, en donde: el bloque polimérico A comprende principalmente una unidad de compuesto vinílico aromático y la unidad de compuesto vinílico aromático contiene una unidad de estireno en la cual un grupo alquilo que tiene al menos un grupo funcional seleccionado de un grupo carboxílico y un grupo derivado del mismo está unido a un anillo bencénico; y el bloque polimérico B comprende principalmente una unidad de dieno conjugado, se puede producir añadiendo al copolímero de bloques ( $I_0$ ) un compuesto insaturado (un compuesto que tiene un enlace doble carbono-carbono) que tiene al menos un grupo funcional seleccionado de un grupo carboxilo y un grupo derivado del mismo. Los ejemplos del grupo funcional incluyen un grupo carboxilo y una sal del mismo, un grupo éster, un grupo amida, un grupo anhídrido de ácido y similares. Los ejemplos del compuesto insaturado que tiene un grupo funcional incluyen un ácido carboxílico insaturado tal como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido (met)acrílico y ácido cis-1-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico; una sal de estos, tal como una sal metálica, un éster o una amida de los mismos; un anhídrido de ácido tal como anhídrido maleico; maleimida, y similares. Entre estos, se prefiere el anhídrido maleico, ya que es fácilmente asequible y presenta una reactividad excelente. El compuesto insaturado que tiene un grupo funcional se puede emplear solo o en combinación de dos o más. Además, el copolímero de bloques modificado (I) también se puede producir añadiendo al copolímero de bloques ( $I_0$ ) un anhídrido de ácido, tal como anhídrido maleico, un ácido carboxílico insaturado, tal como ácido (met)acrílico, o un derivado del mismo, tal como un éster, de la misma manera que se ha descrito más arriba, e hidrolizando y neutralizando después lo resultante según sea necesario.

Además, el copolímero de bloques modificado (I) puede estar reticulado. Se puede producir un copolímero de bloques modificado (I) reticulado mediante un método tal como el siguiente. Por ejemplo, se añade al copolímero de bloques ( $I_0$ ) un anhídrido de ácido, tal como anhídrido maleico, o maleimida, de la misma manera que se ha descrito más arriba, y después se amida lo resultante con amoníaco; monoaminas tales como metilamina y etilamina; diaminas tales como etilendiamina, 1,4-butanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina; o aminas polivalentes tales como triaminopirimidina, o bien se esterifica con dioles tales como etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,8-octanodiol y 1,9-nonanodiol; o alcoholes polihidroxílicos tales como glicerina, pentaeritrol y trimetilolpropano, para producir un copolímero de bloques (I) modificado y reticulado químicamente. Además, se puede producir un copolímero de bloques (I) modificado y reticulado iónicamente añadiendo al copolímero de bloques ( $I_0$ ) un anhídrido de ácido, tal como anhídrido maleico, de la misma manera que se ha descrito más arriba, e hidrolizando después lo resultante, o bien añadiendo después un ácido carboxílico insaturado, tal como ácido (met)acrílico, de la misma manera que se ha descrito más arriba, neutralizando lo resultante con amoníaco; monoaminas tales como metilamina y etilamina; diaminas tales como etilendiamina, 1,4-butanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina; aminas polivalentes tales como triaminopirimidina; hidróxidos metálicos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de cinc, hidróxido de aluminio; alcóxidos metálicos tales como alcóxido de sodio, alcóxido de magnesio; o compuestos organometálicos tales como butil-litio, dibutilmagnesio, trietilaluminio, triisobutilaluminio. Mediante esta reticulación se puede mejorar la resistencia del copolímero de bloques modificado (I) al calor.

En la reacción de adición descrita más arriba, como consecuencia de que el compuesto insaturado tenga un grupo funcional que se añade en la unidad de alquilestireno incluida en el bloque polimérico A<sub>0</sub> del copolímero de bloques (I<sub>0</sub>), se forma una unidad de estireno en la cual un grupo alquilo que tiene un grupo funcional está unido a un anillo bencénico (denominada a veces, en lo sucesivo, "unidad de alquilestireno funcionalizado"). Esta unidad de estireno está incluida en el bloque polimérico A del copolímero (I) de bloques modificado. La cantidad de unidad de alquilestireno funcionalizado contenida en el copolímero de bloques (I), basada en 1 mol del copolímero de bloques (I), se sitúa preferiblemente en el intervalo de 2,0 moles a 50 moles, más preferiblemente en el intervalo de 2,1 moles a 50 moles y aún más preferiblemente en el intervalo de 3 moles a 25 moles. Si la cantidad es inferior a 2,0 moles, es difícil que las mejoras en la resistencia al calor y similares del copolímero de bloques modificado (I) se expresen en base a las del copolímero de bloques (I<sub>0</sub>). Por otro lado, incluso si la cantidad es superior a 50 moles, casi no se da mejora adicional en la resistencia al calor y similares. La cantidad de unidad de alquilestireno funcionalizado contenida en el bloque polimérico A se puede medir mediante resonancia magnética nuclear. Específicamente, se mide el número de protones en los carbonos que son el punto de reacción en el bloque polimérico A<sub>0</sub>, antes y después de la reacción de adición del compuesto insaturado que tiene un grupo funcional. Además, se puede calcular a partir de la variación. Además, también se puede determinar mediante acidimetría, espectrofotometría infrarroja y técnicas similares la cantidad de unidad de alquilestireno funcionalizado contenida en el bloque polimérico A.

Si se añade al copolímero de bloques (I<sub>0</sub>) un compuesto insaturado que tiene un grupo funcional, es preferible emplear como aditivo un iniciador radicalico. Los ejemplos del iniciador radicalico incluyen  $\alpha,\alpha'$ -di(t-butilperoxi)-diisopropilbenceno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano-3, peróxido de dicumilo, 4,4-di(t-butilperoxi)valerato de n-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de di-t-hexilo, t-butilhidroxiperóxido, 1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano, peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilaurilo, ácido peracético, peróxido de hidrógeno y similares. Entre estos, se prefieren  $\alpha,\alpha'$ -di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno y 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano. El iniciador radicalico se puede emplear solo o en combinación de dos o más.

Además del método descrito anteriormente para utilizar el iniciador radicalico como aditivo, también se puede añadir el compuesto insaturado que tiene un grupo funcional al copolímero de bloques (I<sub>0</sub>) por irradiación con rayos de energía activa. Los ejemplos de rayos de energía activa incluyen haces de partículas, ondas electromagnéticas y combinaciones de ello. Los ejemplos de haces de partículas incluyen un haz de electrones (EB, por sus siglas en inglés) y rayos  $\alpha$ . Los ejemplos de ondas electromagnéticas incluyen rayos ultravioleta (UV), luz visible, rayos infrarrojos, rayos  $\gamma$  y rayos X. Entre estos, se prefieren un haz de electrones, rayos ultravioleta y rayos  $\gamma$ . Si se irradia con rayos ultravioleta, es preferible utilizar un iniciador de fotopolimerización tal como la benzofenona. Estos rayos de energía activa se pueden irradiar utilizando un dispositivo públicamente conocido. En el caso de un haz de electrones, el voltaje de aceleración puede situarse en el intervalo de 0,1 MeV a 10 MeV, y la dosis de exposición puede situarse en el intervalo de 1 kGy a 500 kGy. En el caso de los rayos ultravioleta, se puede utilizar preferiblemente como fuente de rayos una lámpara que tenga una longitud de onda de radiación de 200 nm a 450 nm. Como fuente de rayos, los ejemplos de un haz de electrones incluyen un filamento de tungsteno; y para los rayos ultravioleta incluyen una lámpara de mercurio de baja presión, una lámpara de mercurio de alta presión, una lámpara de mercurio para rayos ultravioleta, una lámpara de arco de carbono, una lámpara de xenón, una lámpara de circonio y similares.

En el presente método, se puede añadir el compuesto insaturado que tiene un grupo funcional no solo a las unidades del bloque polimérico A<sub>0</sub>, sino también a las unidades del bloque polimérico B<sub>0</sub>. Sin embargo, esto no dificulta en modo alguno la presente invención.

La proporción del compuesto insaturado que tiene un grupo funcional con respecto al copolímero de bloques (I<sub>0</sub>) que se utiliza en la reacción de adición antes descrita es, basada en 1 mol del copolímero de bloques (I<sub>0</sub>), de 2,0 moles a 50 moles del compuesto insaturado que tiene un grupo funcional, más preferiblemente de 2,1 moles a 50 moles y aún más preferiblemente de 3 moles a 25 moles. Además, cuando se emplea un iniciador radicalico se prefiere emplear de 0,001 moles a 0,25 moles y más preferiblemente de 0,01 moles a 0,25 moles, basados en 1 mol de compuesto insaturado que tiene un grupo funcional.

El copolímero de bloques modificado (I) de la presente invención se puede emplear como mejorador de la flexibilidad, la resistencia a los golpes y la resistencia al calor de una resina termoplástica. Los ejemplos de la resina termoplástica a mejorar incluyen homopolímeros tales como polietileno y polipropileno; copolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefina tales como un copolímero de etileno-propileno, un copolímero de etileno-1-buteno, un copolímero de etileno-1-hexeno, un copolímero de etileno-1-hepteno y un copolímero de etileno-1-octeno; resinas poliolefínicas tales como un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de etileno-acrilato y un copolímero de etileno-metacrilato; resinas estirénicas tales como poliestireno, resina de acrilonitrilo-estireno y resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno; resinas acrílicas tales como resina de poliácrilato y un copolímero de polimetacrilato; resinas de polifenilén-éter; resinas de polimetilén-éter; resinas de policarbonato; resinas de poli(cloruro de vinilo); resinas de poli(acetato de vinilo); resinas de poliéster tales como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(ácido láctico) y policaprolactona; resinas de poliamida, tales como poliamida-6, poliamida-6,6, poliamida-6,10, poliamida-11, poliamida-12, poliamida-6,12 y poli(tereftalamida de hexametilendiamina), y similares.

Opcionalmente, se puede añadir una carga inorgánica al copolímero de bloques modificado (I) de la presente

invención para fines tales como impartir resistencia al calor, impartir resistencia a la llama, reforzar la rigidez y actuar como relleno. Los ejemplos de carga inorgánica incluyen talco, fibra de vidrio, mica, caolín, arcilla, silicato de calcio, vidrio, esferas huecas de vidrio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, aluminato de calcio, hidróxido de calcio, borato de cinc, dawsonita, polifosfato de amonio, hidrotalcitas, sílice, alúmina, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cinc, óxido de magnesio, óxido de estaño, óxido de antimonio, ferrita de bario, ferrita de estroncio y similares.

En caso necesario, se puede añadir un suavizante al copolímero de bloques modificado (I) de la presente invención. Los ejemplos de suavizante incluyen suavizantes de petróleo tales como aceites de proceso parafínicos, nafténicos y aromáticos, parafina, suavizantes de aceite vegetal tales como aceite de cacahuete y colofonia, y similares. Estos suavizantes pueden utilizarse solos o en mezcla de dos o más. La cantidad añadida de suavizante no está especialmente limitada, siempre que no se perjudique el objetivo de la presente invención. Por lo general, no es mayor que 300 partes en masa y preferiblemente no es mayor que 100 partes en masa, basada en 100 partes en masa del copolímero de bloques modificado (I).

Se pueden añadir otros polímeros al copolímero de bloques modificado (I) de la presente invención con el fin de mejorar la flexibilidad, la fluidez y similares, siempre que no se perjudique el objetivo de la presente invención. Los ejemplos de tales polímeros incluyen caucho natural, caucho sintético de poliisopreno, caucho líquido de poliisopreno y un producto hidrogenado del mismo, caucho de polibutadieno, caucho líquido de polibutadieno y un producto hidrogenado del mismo, caucho de estireno-butadieno, caucho de cloropreno, caucho de etileno-propileno, caucho acrílico, caucho de isopreno-isobutileno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, elastómeros estirénicos tales como un copolímero de bloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno o un copolímero de bloques de poliestireno-polibutadieno-poliestireno y productos hidrogenados de los mismos, y similares.

Se pueden añadir otros aditivos al copolímero de bloques modificado (I) de la presente invención en la medida en que no se perjudique el objetivo de la presente invención. Los ejemplos de dichos aditivos incluyen un estabilizador frente al calor, un estabilizador frente a la luz, un absorbente de rayos ultravioleta, un antioxidante, un lubricante, un colorante, un agente antiestático, un retardante del fuego, un agente espumante, un repelente del agua, un agente impermeabilizante, un agente de pegajosidad, un agente fluorescente, un agente antibloqueo, un desactivador de metales, un agente antimicrobiano y similares.

### Ejemplos

Se describirá ahora con más detalle la presente invención mediante los siguientes ejemplos. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos.

#### 1) Índice de acidez

En un matraz de Erlenmeyer de 500 mL se disolvieron un gramo de copolímero de bloques modificado y 1 mg de fenolftaleína en 200 mL de tolueno. A continuación, utilizando una bureta, se añadió gota a gota una disolución 0,05 mol/L de hidróxido de potasio en etanol. El índice de acidez se calculó utilizando la siguiente ecuación a partir de la cantidad añadida gota a gota.

$$\text{Índice de acidez (mg/g)} = 0,05 \times 56 \times V$$

V: Cantidad añadida gota a gota (L) de la disolución de hidróxido de potasio en etanol

#### 2) Características mecánicas (resistencia en la rotura, alargamiento en la rotura)

Conforme a los métodos descritos en la norma JIS K6251, se produjo una lámina de 15 cm x 15 cm x 0,1 cm prensando durante 3 minutos a 230°C y 10 MPa un copolímero de bloques modificado o copolímero de bloques obtenido en los Ejemplos o los Ejemplos comparativos, de la lámina obtenida se fabricó una probeta con la forma de mancuerna n.º 5, y después se sometió la probeta a ensayos de tensión, utilizando una máquina de ensayos universal Instron, con una velocidad tasa de tensión de 500 mm/min a una temperatura de 23°C, para medir la resistencia en la rotura (MPa) y el alargamiento en la rotura (%).

#### 3) Deformación permanente

En la probeta estándar JIS K6251 con forma de mancuerna n.º 5, fabricada de la misma manera que se ha descrito en el apartado 2) anterior, se trazaron líneas de referencia a intervalos de 2,5 cm. Después se sometió la probeta a un estiramiento del 100% a una temperatura ambiente de 70°C. Se dejó así la probeta durante 24 horas y luego se soltó. Transcurridos 30 minutos, se midió la distancia ( $L_1$  (cm)) entre las líneas de referencia. La Deformación permanente se calculó según la siguiente ecuación, para usarlo como índice de la resistencia al calor.

$$\text{Deformación permanente (\%)} = 100 \times (L_1 - 2,5) / 2,5$$

#### Ejemplo 1

Se cargó con 39 kg de ciclohexano y 265 mL de sec-butillitio (disuelto al 11% en masa en ciclohexano) un recipiente

resistente a la presión, equipado con un aparato agitador. Se añadieron a la solución resultante 2,25 kg de p-metilestireno durante un período de 30 minutos. Se dejó que se produjese la polimerización a 50°C durante 30 minutos. Se añadieron a la solución 100 g de tetrahidrofurano y luego se añadieron 10,5 kg de 1,3-butadieno en el transcurso de 60 minutos. Se dejó que se produjese la polimerización a 50°C durante 30 minutos. Se añadieron a la solución otros 2,25 kg de p-metilestireno en el transcurso de 30 minutos, y se dejó que se produjese la polimerización a 50°C durante 30 minutos. Esto proporcionó una mezcla de reacción que contenía un copolímero tribloque de poli(p-metilestireno)-polibutadieno-poli(p-metilestireno). El copolímero de bloques obtenido tenía un peso molecular medio en número de 87.000, y la cantidad de unidades de p-metilestireno, determinada por <sup>1</sup>H-RMN, era 30% en masa.

A la mezcla de reacción resultante que contenía el copolímero de bloques se le añadió un catalizador de hidrogenación que se había preparado a partir de 56 g de octanoato de níquel (disuelto al 64% en masa en ciclohexano) y 380 g de triisopropilaluminio (disuelto al 20% en masa en ciclohexano). Se dejó que se produjese la reacción de hidrogenación a 80°C en una atmósfera de hidrógeno de 1 MPa. Esto proporcionó un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poli(p-metilestireno)-polibutadieno-poli(p-metilestireno) descrito más arriba (en lo sucesivo, a este se le denomina "copolímero de bloques I<sub>0</sub>-1"). El copolímero de bloques I<sub>0</sub>-1 obtenido tenía un peso molecular medio en número de 90.000, y la cantidad de unidades de p-metilestireno y el grado de hidrogenación, determinados por <sup>1</sup>H-RMN eran 29% en masa y 97%, respectivamente.

Se mezclaron a continuación 10 kg del copolímero de bloques I<sub>0</sub>-1, 200 g de anhídrido maleico y 10 g de α,α'-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno, y con una extrusora de doble husillo se amasó en estado fundido, a 230°C, la mezcla resultante. Después se disolvió en THF la mezcla, y se trató con metanol la solución resultante para reprecipitarla. Esto proporcionó un producto modificado derivado de ácido maleico de un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poli(p-metilestireno)-polibutadieno-poli(p-metilestireno) (denominado en lo sucesivo "copolímero de bloques modificado I-1"). El índice de acidez del copolímero de bloques modificado I-1 obtenido era 10 (mg/g), lo que significa que se habían agregado 10 anhídridos maleicos por cada molécula del copolímero de bloques modificado I-1. Mediante la determinación por <sup>1</sup>H-RMN se encontró que 3% en moles de los protones de los grupos p-metilo se habían desplazado a un campo magnético inferior, lo que significa que se habían agregado al bloque polimérico A 4 anhídridos maleicos por cada molécula del copolímero de bloques modificado I-1. Con el copolímero de bloques modificado I-1 se evaluaron las propiedades físicas descritas más arriba. En la Tabla 1 se exponen los resultados.

#### Ejemplo 2

Se disolvió en THF el copolímero de bloques modificado I-1 obtenido en el Ejemplo 1, y después se añadieron a la solución resultante 0,5 partes en masa de hidróxido de magnesio, basadas en el copolímero de bloques modificado I-1. Se trató con metanol la solución para reprecipitarla, proporcionando una sal de magnesio de un producto modificado con derivado de ácido maleico de un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poli(p-metilestireno)-polibutadieno-poli(p-metilestireno) (denominado en lo sucesivo "copolímero de bloques modificado I-2"). Con el copolímero de bloques modificado I-2 se evaluaron las propiedades físicas descritas más arriba. En la Tabla 1 se exponen los resultados.

#### Ejemplo 3

Se mezclaron diez kilogramos del copolímero de bloques I<sub>0</sub>-1 obtenido en el Ejemplo 1, 200 g de anhídrido maleico y 10 g de α,α'-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno, y con una extrusora de doble husillo se amasó en estado fundido, a 230°C, la mezcla resultante. Después se mezclaron 5 kg del copolímero de bloques modificado obtenido, 100 g de anhídrido maleico y 10 g de α,α'-di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno, y nuevamente se amasó en estado fundido con una extrusora de doble husillo, a 230°C, la mezcla resultante. Después se disolvió en THF la mezcla, y se trató con metanol la solución resultante para reprecipitarla. Esto proporcionó un producto modificado con derivado de ácido maleico de un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poli(p-metilestireno)-polibutadieno-poli(p-metilestireno) (denominado en lo sucesivo "copolímero de bloques modificado I-3"). El índice de acidez del copolímero de bloques modificado I-3 obtenido era 20 (mg/g), lo que significa que se habían agregado 20 anhídridos maleicos por cada molécula del copolímero de bloques modificado I-3. Mediante la determinación por <sup>1</sup>H-RMN se encontró que 6% en moles de los protones de los grupos p-metilo se habían desplazado a un campo magnético inferior, lo que significa que se habían agregado al bloque polimérico A 8 anhídridos maleicos por cada molécula del copolímero de bloques modificado I-3. Con el copolímero de bloques modificado I-3 se evaluaron las propiedades físicas descritas más arriba. En la Tabla 1 se exponen los resultados.

#### Ejemplo 4

Se disolvió en THF el copolímero de bloques modificado I-3 obtenido en el Ejemplo 3, y después se añadieron a la solución resultante 1,0 partes en masa de hidróxido de magnesio, basadas en el copolímero de bloques modificado I-3. Se trató con metanol la solución para reprecipitarla, proporcionando una sal de magnesio de un producto modificado con derivado de ácido maleico de un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poli(p-metilestireno)-polibutadieno-poli(p-metilestireno) (denominado en lo sucesivo "copolímero de bloques modificado I-4"). Con el copolímero de bloques modificado I-4 se evaluaron las propiedades físicas descritas más

arriba. En la Tabla 1 se exponen los resultados.

#### Ejemplo 5

Se mezclaron cuatro kilogramos del copolímero de bloques I<sub>0</sub>-1 obtenido en el Ejemplo 1, 40 g de anhídrido maleico y 3,2 g de  $\alpha,\alpha'$ -di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno, y con una extrusora de doble husillo se amasó en estado fundido, a 230°C, la mezcla resultante. Después se disolvió en THF la mezcla, y se trató con metanol la solución resultante para reprecipitarla. Esto proporcionó un producto modificado con derivado de ácido maleico de un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poli(p-metilestireno)-polibutadieno-poli(p-metilestireno) (denominado en lo sucesivo "copolímero de bloques modificado I-5"). El índice de acidez del copolímero de bloques modificado I-1 obtenido era 3 (mg/g), lo que significa que se habían agregado 3 anhídridos maleicos por cada molécula del copolímero de bloques modificado I-5. Mediante la determinación por <sup>1</sup>H-RMN se encontró que 1% en moles de los protones de los grupos p-metilo se habían desplazado a un campo magnético inferior, lo que significa que se habían agregado al bloque polimérico A 1,2 anhídridos maleicos por cada molécula del copolímero de bloques modificado I-5. Con el copolímero de bloques modificado I-5 se evaluaron las propiedades físicas descritas más arriba. En la Tabla 1 se exponen los resultados.

#### Ejemplo 6

Se disolvió en THF el copolímero de bloques modificado I-5 obtenido en el Ejemplo 5, y después se añadieron a la solución resultante 0,15 partes en masa de hidróxido de magnesio, basadas en el copolímero de bloques modificado I-5. Se trató con metanol la solución para reprecipitarla, proporcionando una sal de magnesio de un producto modificado con derivado de ácido maleico de un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poli(p-metilestireno)-polibutadieno-poli(p-metilestireno) (denominado en lo sucesivo "copolímero de bloques modificado I-6"). Con el copolímero de bloques modificado I-6 se evaluaron las propiedades físicas descritas más arriba. En la Tabla 1 se exponen los resultados.

#### Ejemplo comparativo 1

Se cargó con 39 kg de ciclohexano y 265 mL de sec-butillitio (disuelto al 11% en masa en ciclohexano) un recipiente resistente a la presión, equipado con un aparato agitador. Se añadieron a la solución resultante 2,25 kg de estireno durante un período de 30 minutos. Se dejó que se produjese la polimerización a 50°C durante 30 minutos. Se añadieron a la solución 100 g de tetrahidrofurano y luego se añadieron 10,5 kg de 1,3-butadieno en el transcurso de 60 minutos. Se dejó que se produjese la polimerización a 50°C durante 30 minutos. Se añadieron a la solución otros 2,25 kg de estireno en el transcurso de 30 minutos, y se dejó que se produjese la polimerización a 50°C durante 30 minutos. Esto proporcionó una mezcla de reacción que contenía un copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno. El copolímero de bloques obtenido tenía un peso molecular medio en número de 87.000, y la cantidad de unidades de estireno, determinada por <sup>1</sup>H-RMN, era 30% en masa.

A la mezcla de reacción resultante que contenía el copolímero de bloques se le añadió un catalizador de hidrogenación que se había preparado a partir de 56 g de octanoato de níquel (disuelto al 64% en masa en ciclohexano) y 380 g de triisopropilaluminio (disuelto al 20% en masa en ciclohexano), y se dejó que se produjese la reacción de hidrogenación a 80°C en una atmósfera de hidrógeno de 1 MPa. Esto proporcionó un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno descrito más arriba (denominado en lo sucesivo "copolímero de bloques 1"). El copolímero de bloques 1 obtenido tenía un peso molecular medio en número de 90.000, y la cantidad de unidades de estireno y el grado de hidrogenación, determinados por <sup>1</sup>H-RMN eran 29% en masa y 97%, respectivamente.

Se mezclaron a continuación 10 kg del copolímero de bloques 1, 200 g de anhídrido maleico y 10 g de  $\alpha,\alpha'$ -di(t-butilperoxi)diisopropilbenceno, y con una extrusora de doble husillo se amasó en estado fundido, a 230°C, la mezcla resultante. Después se disolvió en THF la mezcla, y se trató con metanol la solución resultante para reprecipitarla. Esto proporcionó un producto modificado derivado de ácido maleico de un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno (denominado en lo sucesivo "copolímero de bloques modificado 1"). El índice de acidez del copolímero de bloques modificado 1 obtenido era 10 (mg/g), lo que significa que se habían agregado 10 anhídridos maleicos por cada molécula del copolímero de bloques modificado 1. Con el copolímero de bloques modificado 1 se evaluaron las propiedades físicas descritas más arriba. En la Tabla 2 se exponen los resultados.

#### Ejemplo comparativo 2

Se disolvió en THF el copolímero de bloques modificado 1 obtenido en el Ejemplo comparativo 1, y después se añadieron a la solución resultante 0,5 partes en masa de hidróxido de magnesio, basadas en el copolímero de bloques modificado 1. Se trató con metanol la solución para reprecipitarla, proporcionando una sal de magnesio de un producto modificado con derivado de ácido maleico de un producto hidrogenado del copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno (denominado en lo sucesivo "copolímero de bloques modificado 2"). Con el copolímero de bloques modificado 2 se evaluaron las propiedades físicas descritas más arriba. En la Tabla 2 se exponen los resultados.

Ejemplo comparativo 3

Con el copolímero de bloques I<sub>0</sub>-1 producido en el Ejemplo 1 se evaluaron las propiedades físicas antes descritas. En la Tabla 2 se exponen los resultados.

Ejemplo comparativo 4

- 5 Con el copolímero de bloques 1 producido en el Ejemplo comparativo 1 se evaluaron las propiedades físicas antes descritas. En la Tabla 2 se exponen los resultados.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Resistencia en la rotura (MPa)	28	30	29	30	26	27
Alargamiento en la rotura (%)	600	580	590	570	550	550
Deformación permanente (70°C) (%)	80	70	70	60	90	90

[Tabla 2]

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Resistencia en la rotura (MPa)	24	25	24	26
Alargamiento en la rotura (%)	550	470	500	550
Deformación permanente (70°C) (%)	fracturado*	fracturado	fracturado	fracturado
* La probeta se fracturó durante el estiramiento de la misma				

- 10 Lo que sigue se puede deducir a partir de los resultados que se muestran en las Tablas 1 y 2. En el ensayo de deformación permanente a 70°C, las probetas preparadas con el copolímero de bloques modificado 1, el copolímero de bloques modificado 2, el copolímero de bloques I<sub>0</sub>-1 y el copolímero de bloques 1 de los Ejemplos comparativos 1 a 4, que no poseían en el bloque duro una unidad de alquilestireno con un grupo funcional, se fracturaron durante el estiramiento de la probeta. Por el contrario, los copolímeros de bloques modificados I-1 a I-6 obtenidos en los
- 15 Ejemplos 1 a 6 presentaron una reducida deformación permanente a 70°C, y se reconoce que estos copolímeros de bloques modificados I-1 a I-6 presentaron mejor resistencia al calor que el copolímero de bloques modificado 1, el copolímero de bloques modificado 2, el copolímero de bloques I<sub>0</sub>-1 y el copolímero de bloques 1.

Aplicabilidad industrial

- 20 El copolímero de bloques modificado según la presente invención se puede emplear en mejoradores de resinas polares, mejoradores de la dispersabilidad de cargas inorgánicas y similares, aprovechando su polaridad, reactividad y resistencia al calor.

## REIVINDICACIONES

- 1.Un método para producir un copolímero de bloques o producto hidrogenado del mismo que tiene un bloque polimérico A y un bloque polimérico B, en donde el bloque polimérico A comprende principalmente una unidad de compuesto vinílico aromático y la unidad de compuesto vinílico aromático contiene una unidad de estireno en la cual un grupo alquilo que tiene al menos un grupo funcional seleccionado de un grupo carboxilo y un grupo derivado del mismo está unido a un anillo bencénico y el bloque polimérico B comprende principalmente una unidad de dieno conjugado, que comprende:
- añadir un compuesto que tiene un enlace doble carbono-carbono y que tiene al menos un grupo funcional seleccionado de un grupo carboxilo y un grupo derivado del mismo a un copolímero de bloques ( $I_0$ ) o producto hidrogenado del mismo que tiene un bloque polimérico  $A_0$  y un bloque polimérico  $B_0$ , en donde:
- el bloque polimérico  $A_0$  comprende una unidad de compuesto vinílico aromático en una cantidad de 70% en masa o más, basada en la masa del bloque polimérico  $A_0$ , y la unidad de compuesto vinílico aromático contiene una unidad de alquilestireno en la cual un grupo alquilo está unido a un anillo bencénico;
- el bloque polimérico  $B_0$  comprende una unidad de dieno conjugado en una cantidad de 70% en masa o más, basada en la masa del bloque polimérico  $B_0$ ;
- el compuesto que tiene un enlace doble carbono-carbono y que tiene al menos un grupo funcional se utiliza en una cantidad de 2,0 moles a 50 moles basada en 1 mol del copolímero de bloques ( $I_0$ ), y
- amasar en estado fundido y hacer reaccionar el copolímero de bloques ( $I_0$ ) y el compuesto que tiene un enlace doble carbono-carbono y que tiene al menos un grupo funcional en una mezcladora en presencia de un iniciador radicalico a 120°C hasta 280°C,
- empleándose el iniciador radicalico en una cantidad de 0,001 a 0,25 moles basada en 1 mol del compuesto que tiene un enlace doble carbono-carbono y que tiene al menos un grupo funcional;
- en donde el grupo carboxilo y el grupo derivado del mismo son al menos un grupo seleccionado del grupo consistente en un grupo carboxilo y una sal del mismo, un grupo éster, un grupo amida y un grupo anhídrido de ácido.
- 2.Un copolímero de bloques o producto hidrogenado del mismo obtenido por un método según la reivindicación 1.