



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 459.526	10 A 1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 6-6-1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 693.462	7-6-76	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN RETICULO INTERPENETRANTE DE POLIMEROS"

71 SOLICITANTE (S)

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. (K 4107 SPA)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

72 INVENTOR (ES)

Sol DAVISON y WILLIAM Peter GERGEN

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P-65.908)

1 La invención se refiere a una composición a base
de un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado que
comprende por lo menos dos bloques polímeros terminales A
de un monoalquencil-areno que tiene un peso molecular medio
5 comprendido entre 5.000 y 125.000, y por lo menos un bloque
polímero intermedio B de un dieno conjugado que tiene un
peso molecular medio comprendido entre 10.000 y 300.000, en
donde la proporción de los bloques polímeros terminales A
está comprendida entre el 8 y el 55% del peso del copolíme-
10 ro de bloques, y no más de 25% de los dobles enlaces aréni-
cos de los bloques copolímeros A y por lo menos 80% de los
dobles enlaces alifáticos de los bloques polímeros B han si-
do reducidos por hidrogenación.

15 Son conocidos copolímeros de bloques que compren-
den por lo menos dos bloques polímeros terminales de un mo-
noalquencil-areno y por lo menos un bloque polímero interme-
dio de un dieno conjugado. Un copolímero de bloques de este
tipo está representado por la estructura poliestireno-poli-
butadieno-poliestireno (EsBEs). Cuando los bloques monoal-
20 quencil arenos constituyen menos de 55% del peso del copoli-
mero de bloques, el producto puede denominarse un elastóme-
ro termoplástico. Mediante ésto se significa un polímero que
en estado fundido puede ser tratado en un equipo ordinario
para el tratamiento de productos termoplásticos pero que en
25 estado sólido se comporta de modo semejante a un caucho quí-
micamente vulcanizado sin que haya sido efectuada la vulca-
nización química.

30 Tales copolímeros de bloques no son compatibles
con polímeros polares tales como poliamidas. Según la Memo-
ria Descriptiva de la Patente Británica 1.190.049, este de-

1 fecho se elimina mezclando el copolímero de bloques con la
poliamida en presencia de una sal de un metal de los grupos
II A, III A, IV A, I B, II B, III B, IV B, V B, VI B, VII B
ú VIII del Sistema Periódico con un ácido carboxílico alifá
5 tico, ácido fluorhídrico o ácido fosfórico. El Ejemplo 8 de
la Memoria Descriptiva de la Patente describe una composi-
ción que contiene 75 partes de un copolímero de tres blo-
ques de butadieno y 30% en peso de estireno (contenido de
1,2-vinilo 10%, contenido de 1,4-cis 35%), 25 partes de po-
10 licaprolactama y 2 partes de fluoruro de lantano (III).

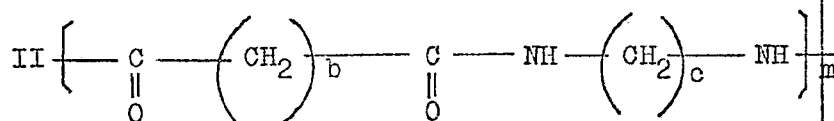
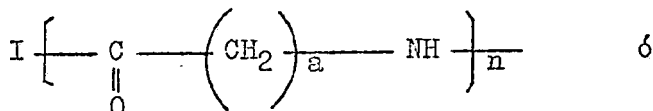
Se ha encontrado que puede obtenerse un retículo
interpenetrante mezclando un copolímero de bloques parcial-
mente hidrogenado y una poliamida. Un retículo interpene-
trante de dos polímeros es una mezcla en la que puede pen-
15 sarse que un polímero está rellorando los huecos de una for-
ma del segundo polímero. El retículo interpenetrante no es
una mezcla en la que existe una interposición molecular.
Aun cuando los polímeros forman fases separadas y distintas,
no están en una forma que pueda conducir a una separación
20 grande de fases que ocasione una desestratificación.

Ahora, la invención proporciona una composición a
base de un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado
que comprende por lo menos dos bloques polímeros terminales
A de un monoalquénil-areno con un peso molecular medio com-
25 prendido entre 5.000 y 125.000 y por lo menos un bloque po-
límero intermedio B de un dieno conjugado que tiene un peso
molecular medio comprendido entre 10.000 y 300.000, en el
que la proporción de los bloques polímeros terminales A es-
tá comprendida entre el 8 y el 55% del peso del copolímero
30 de bloques, y no más de 25% de los dobles enlaces diénicos

1 de los bloques polímeros A y por lo menos 80% de los dobles
 enlaces alifáticos de los bloques polímeros B han sido redu-
 cidos por hidrogenación, cuya composición se caracteriza
 porque comprende

5 (a) 100 partes en peso del copolímero de bloques
 parcialmente hidrogenado y

(b) de 5 a 200 partes en peso de una poliamida
 que tiene la fórmula



15 en la que a, b y c, varían cada uno entre 4 y 12 y n y m
 son números enteros que corresponden a un peso molecular
 medio de número comprendido entre 10.000 y 30.000.

El copolímero de bloques puede ser lineal, radial
 o ramificado.

20 En la técnica se conocen métodos de preparación
 de tales polímeros. La estructura de los copolímeros de blo-
 ques viene determinada por los métodos de polimerización.
 Por ejemplo, resultan polímeros lineales por introducción
 sucesiva de los monómeros deseados en el recipiente de reac-
 25 ción usando iniciadores tales como alcoholos-litio o dili-
 tioestilbena, o copulando un copolímero de bloques de dos
 segmentos con un agente de copulación difuncional. Por otra
 parte, pueden obtenerse estructuras ramificadas mediante el
 uso de agentes de copulación adecuados que tienen una fun-
 30 cionalidad con respecto a los polímeros precursores de tres

1 o más. La copulación puede ser efectuada con agentes de co-
pulación multifuncionales tales como dihalo-alcanos o -al-
quenos así como también con ciertos compuestos polares ta-
les como haluros de silicio, siloxanos o ésteres de alcoho-
5 les monovalentes con ácidos carboxílicos. La presencia de
restos de agente de copulación en el polímero puede ser ig-
norada para una descripción adecuada de los polímeros que
forman parte de las composiciones de esta invención. De
igual modo, en sentido genérico, las estructuras específi-
10 cas suelen ser también ignoradas. La invención se aplica es-
pecialmente al uso de polímeros hidrogenados selectivamente
que poseen la configuración, antes de la hidrogenación, de
las siguientes especies típicas:

15 poliestireno-polibutadieno-poliestireno (EsB^{Es})
poliestireno-poliisopreno-poliestireno (EsI^{Es})
poli(alfa-metilestireno)-polibutadieno-poli(alfa-
-metilestireno) (α -MeEsB α -MeEs), y
poli(alfa-metilestireno)-poliisopreno-poli(alfa-
-metilestireno) (α -MeEsI α -MeEs)

20 Ambos bloques polímeros A y B pueden ser o bien
bloques homopolímeros o bloques copolímeros al azar mien-
tras cada bloque predomine por lo menos en una clase de los
monómeros que caracterizan los bloques como se ha definido
anteriormente aquí. Así pues, los bloques A pueden compren-
25 der bloques copolímeros de estireno/alfa-metilestireno o
bloques copolímeros al azar de estireno/butadieno mientras
los bloques predominen individualmente en los monoalqueni-
larenos. La expresión "monoalqueni-
larenos" se toma para in-
30 cluir estireno y sus análogos y homólogos, incluyendo alfa-

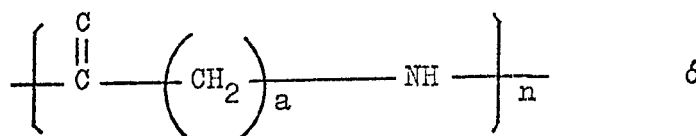
1 -metilestireno y estirenos sustituidos en el anillo, en particular estirenos metilados en el anillo. Los monoalquénil arenos preferidos son estireno y alfa-metilestireno, y el estireno es particularmente preferido. Los bloques B pueden
5 comprender homopolímeros de butadieno o isopreno, copolímeros de butadieno con isopreno y copolímeros de uno de estos dos dienos con un monoalquénil areno mientras los bloques B predominen en las unidades de dieno conjugado. Cuando el monómero empleado es butadieno, se prefiere que entre 35 y
10 55 moles por ciento de las unidades de butadieno condensadas en el bloque polímero de butadieno tenga la configuración 1,2. Así pues, cuando se hidrogena un bloque tal el producto resultante es un bloque copolímero regular de etileno y 1-buteno (EtB), o se asemeja a él. Si el dieno conjugado empleado es isopreno, el producto hidrogenado resultante es un bloque copolímero regular de etileno y propileno alternantes (EtP), o se asemeja a él.
15

La hidrogenación de los copolímeros de bloques precursores se efectúa preferiblemente usando un catalizador que comprende los productos de reacción de un compuesto
20 de alcohol-aluminio con alcóxidos o carboxilatos de níquel o cobalto bajo condiciones tales que se hidrogenan de modo substancialmente completo por lo menos 80% de los dobles enlaces alifáticos al tiempo que se hidrogenan no más de aproximadamente 25% de los dobles enlaces aromáticos de alquénil-areno. Los copolímeros de bloques preferidos son aquéllos
25 en que por lo menos el 99% de los dobles enlaces alifáticos están hidrogenados y menos del 5% de los dobles enlaces aromáticos están hidrogenados.

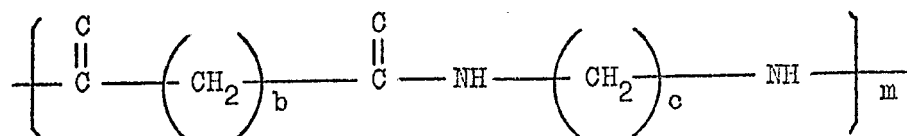
30 Los pesos moleculares medios de los bloques indi-

1 viduales pueden variar dentro de ciertos límites. El copolímero de bloques presente en la composición según la invención tiene por lo menos dos bloques polímeros terminales A de un monoalquencil-areno con un peso molecular medio comprendido entre 5.000 y 125.000 y por lo menos un bloque polímero intermedio B de un dieno conjugado que tiene un peso molecular medio comprendido entre 10.000 y 300.000. Estos pesos moleculares se determinan con la máxima exactitud mediante métodos de recuento de tritio o medidas de presión osmótica. La proporción de los bloques polímeros A del monoalquencil-areno debe estar comprendida entre el 8 y el 55% del peso del copolímero de bloques, preferiblemente entre el 10 y el 30% del peso.

15 Las poliamidas que se encuentran presentes en la composición según la invención, denominadas aquí nilones, están representadas mediante las fórmulas siguientes:



20



25

en las que a, b y c varían cada uno entre 4 y 12 inclusive. Los nilones pueden ser aquellos que tienen grupos hidrocarbonados pendientes en lugar de un hidrógeno unido al nitrógeno o los carbonos metilénicos del esqueleto del polímero. Los pesos moleculares (In- peso molecular medio de número) de las poliamidas usadas en la invención, están comprendidos entre 10.000 y 30.000, preferiblemente entre 15.000 y

30

1 25.000.

Los nilones preferidos son el nilón 6 (polímero de epsilon-aminocaprolactama), el nilón 6,6 (polímero de hexametilendiamina y ácido adípico), el nilón 6,10 (polímero de hexametilendiamina y ácido sebácico), el nilón 11 (polímero del ácido ω -aminoundecanoico), el nilón 4 (polímero de pirrolidona), el nilón 7 (polímero del ácido aminoheptanoico), el nilón 9 (polímero del ácido 9-aminononanoico). El nilón 6 y el nilón 6,6 son particularmente preferidos.

10 La cantidad de poliamida empleada varía entre 5 y 200 pcc, preferiblemente entre 5 y 75 pcc, más preferiblemente entre 10 y 40 pcc. "Pcc" significa partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloques parcialmente hidrogenado.

15 Hay por lo menos dos medios (más positivos que la observación de la ausencia de desestratificación) mediante los cuales puede ponerse de manifiesto la presencia de un retículo interpenetrante. En uno de los métodos se pone de manifiesto el retículo interpenetrante cuando se colocan
20 objetos moldeados o extruidos preparados a partir de las mezclas de esta invención, en un disolvente que disuelve el copolímero de bloques, y la estructura polímera restante (que comprende la poliamida) tiene todavía la forma del objeto moldeado o extruido. Si la estructura restante tiene
25 el aspecto de continuidad entonces se ha formado un retículo interpenetrante.

El segundo método de detectar la presencia de un retículo interpenetrante es midiendo la resistencia a la tracción a la rotura de la mezcla. Esto se deduce simplemente del hecho de que un esfuerzo de tracción aplicado se dis

30

1 tribuye sobre los elementos disponibles del retículo. El número de elementos que soportan una fuerza disminuye en presencia de un material de carga no contribuyente. A bajas concentraciones de la heterofase secundaria (la poliamida) en donde se encuentra ausente un retículo interpenetrante, islas de cristalitas de poliamida diluyen el número de elementos del copolímero de bloques que soportan esfuerzos. Si la concentración de poliamida aumenta hasta un punto en que tiene lugar una estructura cristalina continua a lo largo del retículo del copolímero de bloques; el segundo retículo es capaz entonces de soportar una parte de la resistencia a la tracción y la presencia de un retículo interpenetrante se pone de manifiesto mediante un módulo y una resistencia a la tracción aumentados.

15 El nilón y el copolímero de bloques hidrogenados puede ser mezclado de cualquier modo que produzca el retículo interpenetrante. Por ejemplo, los dos polímeros pueden ser disueltos en un disolvente común para ambos y coagularse mezclando en un disolvente en el que ninguno de los dos polímeros sea soluble. Pero más preferiblemente, un procedimiento particularmente útil es mezclar íntimamente los dos polímeros como masas fundidas de pastillas y/o polvo, en un dispositivo que proporcione esfuerzo de cizalla. En el caso de nilón 11, fue suficiente moler en un molino de 5 cm a 195-215°C durante 10-15 minutos para conseguir una mezcla compatible, pero no fue suficiente para mezclar nilón 6 ó nilón 66. Sin embargo se obtuvieron buenos resultados con nilón 6 usando un mezclador de Laboratorio Banbury Modelo B. Con objeto de conseguir el grado de mezclado necesario para un retículo interpenetrante con nilón 66 fue necesario

30

1 usar el grado de mezclado obtenido con un mezclador de Labo
ratorio Banbury Modelo B y un paso a través de una máquina
de moldeo por inyección de tornillo de vaivén Ankerwerk de
85 gramos. Un modo práctico de asegurar el retículo interpe
5 netrante es mezclar los polímeros como pastillas y/o polvos
en un Banbury a una temperatura de 10-30°C por encima del
punto de fusión del polímero de temperatura de fusión más
alta, seguido de una etapa de tratamiento, es decir, someter
a extrusión en una extrusora de doble tornillo, o moldear
10 por inyección en una máquina de tornillo de vaivén.

La temperatura de mezcla o tratamiento empleada
varía entre 200°C y 300°C.

La mezcla de nilón con el copolímero de bloques
parcialmente hidrogenado puede combinarse con un aceite de
15 dilución usado ordinariamente en el tratamiento de caucho y
plásticos. Son especialmente preferidos los tipos de aceite
que son compatibles con los bloques elastómeros de los copo
límeros de bloques. Si bien son satisfactorios aceites de
contenido de compuestos aromáticos superior, son particular
20 mente preferidos aquellos aceites blancos de petróleo que
tienen baja volatilidad y menos de 50% de contenido de com
puestos aromáticos determinado mediante el método de gelifi
cación de arcilla (método ASTM provisional D 2007). Los
aceites deben tener adicionalmente volatilidad baja, preferi
25 blemente con un punto de ebullición inicial superior a 260°C.

La cantidad de aceite empleado puede variar entre
0 y 50 pcc (pcc = partes en peso por cien partes en peso de
copolímero de bloques), preferiblemente entre 5 y 30 pcc.

La mezcla de nilón con el copolímero de bloques
parcialmente hidrogenado puede combinarse adicionalmente con
30

1 una resina. La resina adicional puede ser una alfa-olefina
polímera o una resina que favorezca la fluencia tal como
una resina de alfa-metilestireno, una resina de vinil-tolue-
no/alfa-metilestireno y una resina de plastificación de blo-
5 que terminal. Los polímeros de alfa-olefinas incluyen po-
lietileno de alta y baja densidad, polipropileno isotáctico
y atáctico y polibutenol-1. La poli(alfa-olefina) preferida
es polipropileno isotáctico, que es un polipropileno crista-
lino.

10 La cantidad de la resina adicional puede variar
entre 0 y 100 pcc, preferiblemente entre 5 y 25 pcc.

Además, la composición puede contener cargas, an-
tioxidantes, estabilizadores y otros ingredientes de compo-
sición.

15 Las composiciones elastómeras preparadas conforme
a esta invención son adecuadas para la mayor parte de los
fines en que se emplean cauchos y termoplásticos flexibles
tales como poliuretanos, por ejemplo en artículos mecánicos,
artículos configurados por calor, aislamientos, etc. Las
20 composiciones pueden ser moldeadas por inyección, moldeadas
por soplado, o extruidas. Otros artículos moldeados así co-
mo también películas, láminas y recubrimientos textiles,
pueden ser producidos. Las composiciones pueden ser coladas
a partir de disolventes, formando películas o hilarse en
25 fibras o depositarse como recubrimientos sobre otros obje-
tos. Pueden ser preparadas composiciones de moldeo que ten-
gan los usos finales plásticos usuales, en particular cuan-
do los bloques polímeros de monoalquencil-areno constituyen
un alto porcentaje del peso del polímero de bloques. Los
30 usos finales plásticos contemplados incluyen piezas moldeadas

1 das, artículos mecánicos, objetos extruidos tales como pelí-
culas, láminas y fibras. La presente invención es especial-
mente útil en aplicaciones en que se someten artículos fa-
bricados a medios oxidantes a alta temperatura tales como
5 aplicaciones en automóviles, bajo la capota, o aplicaciones
de energía eléctrica.

Para ilustrar la presente invención, se proporcio-
nan los ejemplos ilustrativos siguientes.

Ejemplo I

10

Las dos tablas siguientes indican mezclas de copo-
limeros de bloques de poliestireno/polibutadieno hidrogena-
do/poliestireno con nilón 6 de viscosidad baja y media y
nilón 66 de viscosidad baja. Estas mezclas se preparan mez-
15 clando los componentes en un mezclador de Laboratorio Ban-
bury Modelo "B" a aproximadamente 400°C durante siete minu-
tos, hasta que se obtiene una mezcla uniforme, seguido de
moldeo por inyección en una máquina de moldeo por inyección
de tornillo de vaivén Ankerwerk a 260°C.

20

El copolímero de bloques A tiene pesos molecula-
res de bloques de 25.000 - 100.000 - 25.000; el copolímero
de bloques B tiene pesos moleculares de bloques de 9.000 -
- 47.000 - 9.000; y el copolímero de bloques C tiene pesos
moleculares de bloques de 6.000 - 35.000 - 6.000.

25

Las formulaciones y resultados se presentan segui-
damente en las Tablas 1, 2 y 3.

30

30 25 20 15 10 5 1

Tabla 1 (continuación)

COMPOSICION DE LAS MUESTRAS DE ENSAYO

<u>Número de la muestra</u>	<u>Aceite plastificante</u> 4)	<u>Estabilizador</u> 5) AO, UV	<u>Pigmento de negro de humo</u> 6)
1131	20* *	2	5
1132	--	2	5
1136	--	2	5
1149	20	2	5
1150	20	2	5
1151	20	2	5
1152	--	2	5
1153	--	2	5
1154	10	2	5
1155	--	2	5
1156	--	2	--
1157	--	2	--
1158	--	2	--

30 25 20 15 10 5

Tabla 1 (continuación)

Número de la muestra	Copolímero de bloques			Poliamida		Resinas			Copolímero 3)	
	A	B	C	Nilón 6 med. vis.	Nilón 6 med. vis. 6,6 ba ja vis.	Resinas de poli propilē no fm. media fm.alta	Resina 1) acrílica	Resina 2) de poli- (vinil- tolueno)		
1163	--	50	50	--	--	30	--	10	--	--
1165	--	100	--	30	--	--	--	--	10	--
1166	--	100	--	30	--	--	--	--	10	10
1168	--	50	50	--	30	--	10	--	--	--
1169	--	100	--	--	30	--	10	--	--	--

1) Resinas Acryloid KM-611 y * Acryloid K-120N, Rohm and Haas.

2) Resina Piccotex 120, PICCO.

3) Resina Ultrathene 641, USI Chemical.

Tabla 1 (continuación)

Número de la muestra	Aceite plástico ⁴⁾ ficante	Estabilizador ⁵⁾ AO, UV	Pigmento de negro de humo ⁶⁾
1163	---	2	5
1165	---	2	---
1166	---	2	---
1168	---	2	---
1169	---	2	---

4) Aceite Indopol H-50, aceite Amoco Chemical y * SHELLFLEX[®] 790, Shell Chemical.
 5) 0,5 pcc de cada uno, antioxidantes de fenol impedido y tiodipropionato de dilaurilo, estabilizadores UV de benzotriazol e hidroxibenzoato.
 6) Dispersión 1:1 de negro SRF en copolimero de etileno-acetato de vinilo de fm. alta.

30 51 20 51 0 51 1

Tabla 2
PROPIEDADES FISICAS¹⁾ DE MUESTRAS DE ENSAYO²⁾

Número de la muestra	Dureza Shore D	Impacto Gardner, cm/0,45 kg		Rigidez ³⁾ kg/cm ² /rad.	Flexión Ross % de crecimiento de corte	Estabilidad en horno ⁴⁾ Contracción	Distorsión	
		50 (-30°C)	50-125 (23°C)					
1131	18	M.buena	Buena	Se corta al 100%	--	--	M. alta	Importante
1132	26	M.buena	--	--	--	--	M. alta	Importante
1136	38	Agrieta da	Buena	ligeramente Se deforma	401/548	--	Nula	Nula
1149	35	Agrieta da	Mediana	ligeramente Se deforma	--	--	--	--
1150	32	Agrieta da	Mediana	ligeramente Se deforma	--	--	--	--
1151	40	Agrieta da	Mediana	ligeramente Se deforma	--	600	900	--
1152	43	Agrieta da	Mediana	ligeramente Se deforma	--	--	--	--
1153	37	Agrieta da	Mediana	ligeramente Se deforma	--	200	900	--
1154	39	Agrieta da	Mediana	ligeramente Se deforma	--	--	--	--
1155	42	Agrieta da	Mediana	ligeramente Se deforma	--	--	--	--
1156	41	Agrieta da	Mediana	ligeramente Se deforma	--	--	--	Nula
1157	38	Agrieta da	Mediana	ligeramente Se deforma	--	--	--	Nula

60 25 20 15 10 5 1

Tabla 2 (continuación)

Número de la muestra	Desgarramiento 5) angular, kg/2,5 cm	Módulo de elasticidad en flexión, kg/cm ²		Propiedades de tracción 6)		
		(70°C) (23°C)	(-30°C)	M ₁₀₀ , kg/cm ²	T _b , kg/cm ²	E _b , %
1131	133/128	--	--	--	--	--
1132	149/135	--	--	--	--	--
1136	149/158	352	1280	77	172	500
1149	--	--	654	70	70	250
1150	--	--	478	--	--	--
1151	126/117	--	1266	77	81	110
1152	--	--	1195	91	134	380
1153	180/158	--	1055	--	--	--
1154	--	--	886	--	--	--
1155	--	--	1814	84	84	500
1156	--	--	1308	--	--	--
1157	--	352	1694	--	--	--

Tabla 2 (continuación)

Número de la muestra	Dureza Shore D	Impacto Gardner, cm/0,45 kg		Rigidez ³⁾ kg/cm ² /rad.	Flexión Ross % de crecimiento de corte			Estabilidad en horno ⁴⁾
		50 (-30°C)	50-125 (23°C)		0,5 Kc	10 Kc	Contracción	
1158	38	M. buena	Mediana Se deforma	--	--	--	Nula	Nula
1163	40	--	Mediana -Buena	--	0	400	Nula	Nula
1165	40	--	Mediana -Buena	--	200	900	Nula	Nula
1166	43	--	Mediana -Buena	--	--	--	Nula	Nula
1168	--	--	Mediana -Buena	--	0	700	--	--
1169	--	--	Mediana -Buena	--	--	--	--	--

- 1) Todas las propiedades medidas en muestras moldeadas por inyección a 23°C a menos que se especifique de otro modo.
- 2) Las composiciones en la Tabla 1.
- 3) Rigidez Tinius - Olson medida normal y paralela al flujo, respectivamente.
- 4) 1 hora a 149°C.

Tabla 2 (continuación)

Número de la muestra	Desgarramiento ⁵⁾ angular kg/2,5 cm	Módulo de elasticidad en flexión, kg/cm ² (70°C) (23°C) (-30°C)	Propiedades de tracción ⁶⁾		
			M ₁₀₀ , kg/cm ²	T _b , kg/cm ²	E _b , %
1158	--	260	--	--	--
1163	225/180	--	112	190	460
1165	180/135	--	70	162	470
1166	--	--	70	190	550
1168	--	--	--	--	--
1169	--	--	--	--	--

- 5) Desgarramiento angular en matriz C medido normal y paralelo al flujo, respectivamente.
 6) Medidas en microprobetas de extremos de mayor sección que el centro, en dirección paralela al flujo.

3 O N U N O U O U

Tabla 3

COMPOSICION Y PROPIEDADES FISICAS DE MUESTRAS DE ENSAYO

Número de la muestra	Copolí- mero de bloques	Nilón 6 ²⁾	Nilón 6,6 ²⁾	Estabi- lizador	Dureza Shore D	Propiedades a 23°C		Impacto Gardner 125 cm/0,45 kg
						Rigidez ⁴⁾ kg/cm ² /rad. x 10 ⁻³	(P) 0,59	
1228	100	---	50	1,7	41	0,56	0,59	Excelente
1229	100	---	100	1,7	60	1,1	1,5	Muy buena
1230	100	---	150	1,7	65	1,7	1,9	Mala
1231	100	---	200	1,7	68	2,1	2,6	Mala
1232	100	100	---	1,7	52	0,8	0,9	Excelente
1233	---	100	---	---	77	---	---	Mala

- 1) Es-B-Es hidrogenado, peso nominal 65 M, aproximadamente 28% de estireno.
- 2) Resina de viscosidad media de tipo 6; de viscosidad baja de tipo 6,6.
- 3) 0,2 pcc de antioxidante de fenol impedido; 0,5 pcc de cada uno, antioxidante de tiodipro-pionato de dilaurilo, y estabilizadores UV de benzotriazol e hidroxibenzoato.
- 4) Rigidez Tinus - Olson medida normal (N) y paralela (P) a la dirección de flujo durante el moldeo por inyección.

1 Ejemplo II

Una muestra de 112,5 kg de una mezcla de nilón 6 y copolímero de bloques de poliestireno/polibutadieno hidrogenado/poliestireno de la composición y propiedades siguientes, fue preparada mezclando en un extrusor de doble tornillo Werner-Pfleiderer, modelo ZSK 83/700, a temperaturas de zona comprendidas entre 200°-240°C, moldeando por inyección después, partes de ensayo en una máquina de moldeo por inyección de tornillo de vaivén de Stokes a 230-275°C.

10

Composición

<u>Ingredientes</u>	<u>por</u>
Copolímero de bloques ¹⁾	50
Copolímero de bloques ²⁾	50
Resina de nilón 6 ³⁾	30
15 Polipropileno ⁴⁾	10
Concentrado de Negro de humo ⁵⁾	5
Antioxidantes ⁶⁾	1
Estabilizadores de UV ⁷⁾	1

- 20 1) Peso molecular nominal 65m, aproximadamente 28% en peso de poliestireno.
- 2) Peso molecular nominal 47m, aproximadamente 28% en peso de poliestireno.
- 3) Resina de nilón 6 de baja viscosidad.
- 25 4) Gránulos de polipropileno de flujo en fusión medio.
- 5) Dispersión 1/1 de negro SRF en EAV
- 6) Cantidades de un fenol impedido y tiodipropionato de dilaurilo.
- 7) Cantidades iguales de un benzotriazol y un hidroxibenzoato.
- 30

1

Propiedades físicas¹⁾

	<u>Propiedad</u>	<u>Método ASTM</u>	<u>Resultado</u>
	Peso específico	-	0,96
5	<u>Propiedades de tracción y dureza</u>		
	Dureza, Puntos Shore A	-	91
	Dureza, Puntos Shore D	-	36
	Resistencia a la tracción a rotura, kg/cm ² , 23°C	D-412	155
	Alargamiento a rotura, % 23°C	D-412	350
10	Módulo a alargamiento de 100% kg/cm ² , 23°C	D-412	91
	Módulo a alargamiento de 300%, kg/cm ² , 23°C	D-412	141
	<u>Propiedades de flexión</u>		
15	Módulo de elasticidad, kg/cm ² , 23°C	D-790	1266
	70°C		352
	-30°C		3164
	Rigidez Tinius-Olson, kg/cm ² /rad	D-747	422- 562
20	<u>Resistencia al desgarramiento</u>		
	Desgarramiento angular en matriz, kg/2,5 cm lineales	D-624	144-247,5
	<u>Resistencia a la abrasión</u>		
	Tabor H-18, cc/1000 rev.	D-1044	1,90
	<u>Resistencia al impacto</u>		
25	Gardner 50 cm/0,45 kg	-	Buena
	125 cm/0,45 kg		Buena
	200 cm/0,45 kg		Mediana-Buena
	(-30°C) 50 cm/0,45 kg		Mediana-Buena
30	1) Las propiedades fueron medidas en placas ASTM o barras flexibles Ross que fueron moldeadas por inyección en una máquina de tornillo de vaivén a 7,2 - 274°C		

	<u>Naturaleza Elástica</u>	<u>Método ASTM</u>	<u>Resultado</u>
1	Histéresis de tracción, 100%	-	
	Alargamiento	-	
	Pérdida del primer ciclo, %		70
5	Pérdida de equilibrio, %		40

Ejemplo III

100 partes de una resina de EsBEs hidrogenada que tenía bloques de poliestireno con un peso molecular medio de número de 10.000 y un bloque de butadieno hidrogenado con un peso molecular medio de número de 50.000 con 0,2 pcc de IONOL[®], fueron mezcladas con 50 partes de un nilón 11, (Rilson BMNO de Aquitaine Chemical) en un molino Farrel de 5 cm durante 10-15 minutos a 195-215°C. La mezcla se trató bien en el molino y barras para ensayos de tracción moldeadas por compresión no mostraron desestratificación. Se obtuvo una mezcla interpenetrante satisfactoria. Las propiedades físicas fueron:

20	Tracción a la rotura	74,5 kg/cm ²
	Alargamiento a la rotura	400%
	Módulo a alargamiento de 300%	54,8 kg/cm ²
	Deformación permanente a la rotura	15%

Ejemplo IV

Se repitió el Ejemplo II pero se usó un copolímero de bloques de poli(alfa-metilestireno)/butadieno hidrogenado/poli(alfa-metilestireno) en lugar del EsEtBEs. Se obtuvo una mezcla interpenetrante satisfactoria.

Ejemplo V

Se repite el Ejemplo II excepto que el EsEtBEs se

1 substituye por un copolímero de bloques de poliestireno/poliisopreno hidrogenado/poliestireno. Se obtiene una mezcla interpenetrante satisfactoria.

Ejemplo VI

5 Se repite el Ejemplo II excepto que el EsEtBEs se substituye por un copolímero de bloques de poli(alfa-metilestireno)/poliisopreno hidrogenada/poli(alfa-metilestireno). Se obtiene una mezcla interpenetrante satisfactoria.

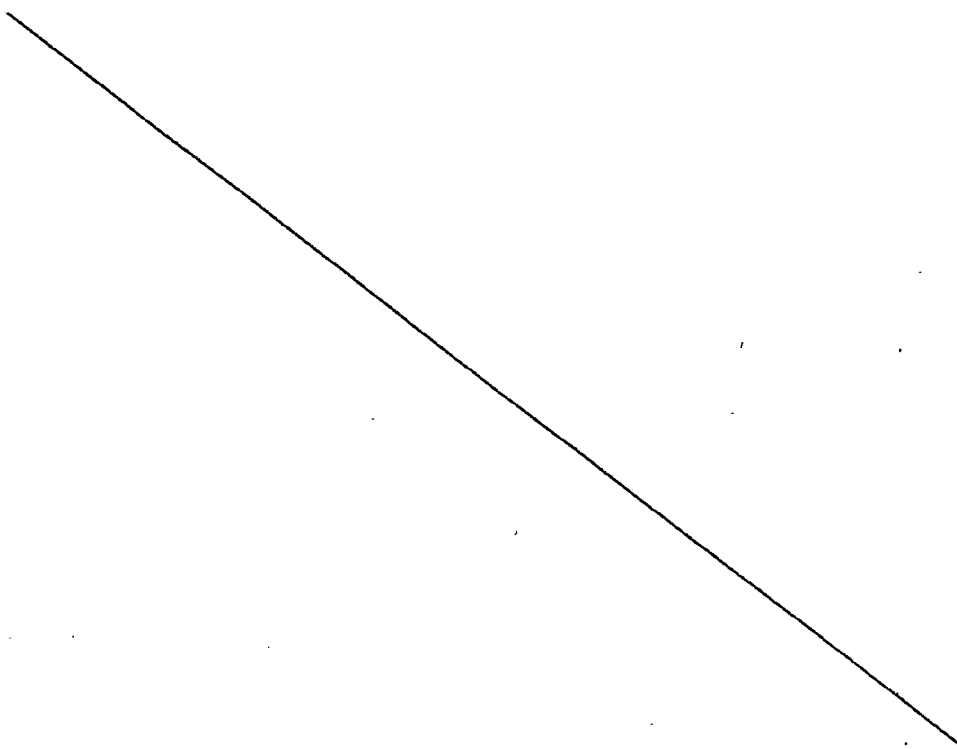
10 Los Ejemplos muestran que la resistencia al impacto, la elasticidad y la flexibilidad se reducen grandemente a contenidos de nilón substancialmente superiores a 50%, basados en la mezcla total, y que las mezclas de nilón/ABA hidrogenado son muy superiores en resistencia a distorsión térmica a temperaturas altas, en comparación con los copolímeros de bloque netos de tipo ABA selectivamente hidrogenados.

15

20

25

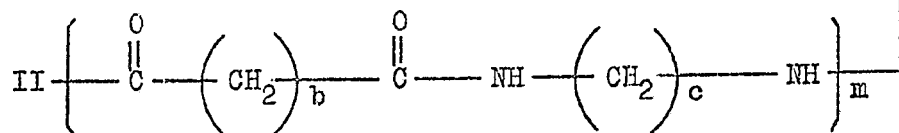
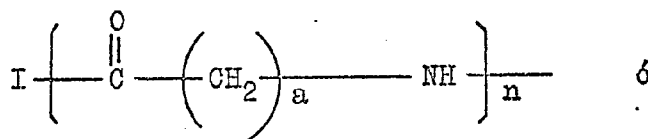
30



- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

- 1ª.- Un procedimiento de preparación de un retículo interpenetrante de polímeros, caracterizado porque:
- (a) 100 partes en peso de un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado que comprende por lo menos dos bloques polímeros terminales A de un monoalquénil-areno que tiene un peso molecular medio comprendido entre 5.000 y 125.000, y por lo menos un bloque polímero intermedio B de un dieno conjugado que tiene un peso molecular medio comprendido entre 10.000 y 300.000, en el que la proporción de los bloques polímeros terminales A está comprendida entre el 8 y el 55% del peso del copolímero de bloques, y no más de 25% de los dobles enlaces arénicos de los bloques polímeros A y por lo menos 80% de los dobles enlaces alifáticos de los bloques polímeros B han sido reducidos mediante hidrogenación, se mezclan con (b) 5 a 200 partes en peso de una poliamida que tiene la fórmula



25

30

1 en la que a, b y c varían cada uno entre 4 y 12 y n y m son
números enteros que corresponden a un peso molecular medio
de número comprendido entre 10.000 y 30.000.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque los dos polímeros se disuelven en un
disolvente común para ambos y se coagulan mezclando en un
disolvente en el que ninguno de los dos polímeros es solu-
ble.

10 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque los dos polímeros se mezclan como ma-
sas fundidas o gránulos y/o polvo en un dispositivo que pro-
porciona esfuerzo de cizalla.

15 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª,
caracterizado porque los polímeros se mezclan como gránulos
y/o polvo a una temperatura comprendida entre 10 y 30°C por
encima del punto de fusión del polímero que tiene la máxima
temperatura de fusión, en un dispositivo que proporciona
esfuerzo de cizalla, seguido de una etapa de tratamiento.

20 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações anteriores, caracterizado porque la temperatu-
ra de mezclado o de tratamiento está comprendida entre 200°C
y 300°C.

25 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações anteriores, caracterizado porque se usa un co-
polímero de bloques en el que la proporción de los bloques
polímeros terminales A del monoalquénil-areno está compren-
dida entre 10 y 30% del peso del copolímero de bloques.

7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações anteriores, en el que se usa una poliamida
que tiene un peso molecular medio de número comprendido en-

1 tre 15.000 y 25.000.

5 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se usa la poliamida en una cantidad comprendida entre 5 y 75 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloques.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque la poliamida se usa en una cantidad comprendida entre 10 y 40 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloques.

10 10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se usa adicionalmente un aceite de dilución en una cantidad no superior a 50 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloques.

15 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque el aceite de dilución se usa en una cantidad comprendida entre 5 y 30 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloques.

20 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se usa adicionalmente una resina en una cantidad no superior a 100 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloques.

25 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, caracterizado porque la resina se usa en una cantidad comprendida entre 5 y 25 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloques.

14ª.- Un procedimiento de preparación de un retículo interpenetrante de polímeros.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante

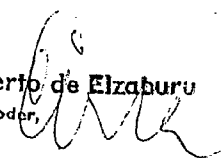
1 cede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas
a máquina por una sola cara.

5 Madrid, 18 JUN 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.



10

15

20

25

