

ESPAÑA

19 ES	21	11 NUMERO	459.527	10 A1
27 FEB. 1978		29 FECHA DE PRESENTACION	6-6-1977	
CONCEDIDA				
PATENTE DE INVENCION				

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
693.463	7-6-76	EE.UU.

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

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ARTICULO INTERFE NETRANTE DE POLIMEROS"

71 SOLICITANTE (S)
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. (K 4182 SPA)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

72 INVENTOR (ES)
Sci DAVISON y William Peter GERGEN

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P-65.939)

1 Esta invención se refiere a una composición que
contiene un copolímero de bloque parcialmente hidrogenado
que comprende al menos dos bloques A de polímero terminales
de un monoalquencil-areno que tiene un peso molecular medio
5 de desde 5.000 a 125.000, y al menos un bloque B de políme-
ro intermedio de un dieno conjugado que tiene un peso mole-
cular medio de desde 10.000 a 300.000, en el que los bloques
A de polímero terminales constituyen de 8 a 55% en peso del
copolímero de bloque, y no más del 25% de los dobles enlaces
10 de areno de los bloques A de polímero y al menos el 80% de los
dobles enlaces alifáticos de los bloques B de polímero se
han reducido por hidrogenación. Además, la invención se re-
fiere a un procedimiento de preparación de tal composición.

 Son conocidos los copolímeros de bloque que compren-
15 den al menos dos bloques de polímero terminales de un mono-
alquencil-areno y al menos un bloque de polímero intermedio
de un dieno conjugado. Un copolímero de bloque de este tipo
está representado por la estructura poliestireno-polibuta-
dieno-poliestireno (SBS). Cuando los bloques de monoalque-
nil areno constituyen menos del 55% del peso del copolímero
20 de bloque, el producto puede denominarse un elastómero ter-
moplástico. Esto quiere decir un polímero que en estado fun-
dido puede tratarse en un equipo ordinario de transformación
de termoplásticos, pero en estado sólido se comporta como
un caucho vulcanizado químicamente, sin haberse efectuado
25 vulcanización química.

 Estos copolímeros de bloque son normalmente incompatibles con las resinas termoplásticas técnicas. La expresión "resina termoplástica técnica" comprende de modo general las resinas que tienen una temperatura de transición ví-
30

1 trea, o un punto de fusión cristalina aparente (definido co
mo la temperatura a la que el módulo, a baja tensión, mues-
tra un descenso muy brusco) de entre 120 y 300°C, y es ca-
paz de formar una estructura continua, es decir tiene que
5 ser cristalino, semicristalino o paracristalino. La expre-
sión "plástico técnico" es muy conocida en la técnica. Véa-
se, por ej. "Chemistry and Technology of Engineering Plas-
tics", págs. 430-438, Applied Polymer Science, publicado
por la American Chemical Society (Ed. Craver & Tess, 1975).

10 Se ha encontrado que puede obtenerse un retículo
interpenetrante mezclando un copolímero de bloque parcial-
mente hidrogenado y una resina termoplástica técnica. Un re-
tículo interpenetrante de dos polímeros es una mezcla en la
que se consideraría que uno de los polímeros llenaría los
15 espacios vacíos de una forma del segundo polímero. El retí-
culo interpenetrante no es una mezcla en la que hay una mez-
cla molecular. Aunque los polímeros forman fases separadas
y distintas, no estén en una forma que pueda conducir a una
separación grosera de fases causando una deslaminación.

20 Ahora, la invención proporciona una composición
que contiene un copolímero de bloque parcialmente hidrogena-
do que comprende al menos dos bloques A de polímero termi-
nal de un monoalquencil-areno que tiene un peso molecular me-
dio de desde 5.000 a 125.000, y al menos un bloque B de po-
25 límico intermedio de un dieno conjugado que tiene un peso
molecular medio de desde 10.000 a 300.000, en el que los blo-
ques A de polímero terminal constituyen de 8 a 55% del peso
del copolímero de bloque, y no más del 25% de los dobles en-
laces de arno de los bloques A de polímero y al menos el
30 80% de los dobles enlaces alifáticos de los bloques B de po-

1 límero se han reducido por hidrogenación, composición que se caracteriza porque comprende:

(a) 5 a 95 partes en peso del copolímero de bloque parcialmente hidrogenado, y

5 (b) 95 a 5 partes en peso de una resina termoplástica técnica que tiene un punto de fusión cristalina aparente de entre 120°C y 300°C, y una viscosidad, a una temperatura T_p de entre 150°C y 400°C y una velocidad de cizalla de 100 seg^{-1} de entre η menos 2.000 poises y 10 η más 3.000 poises, siendo la viscosidad η la del copolímero de bloque parcialmente hidrogenado a una temperatura T_p y una velocidad de cizalla de 100 seg^{-1} .

15 El copolímero de bloque puede ser lineal, radial o ramificado. Los métodos para la preparación de estos polímeros son conocidos en la técnica. La estructura de los copolímeros de bloque está determinada por los métodos de polimerización. Por ejemplo, resultan polímeros lineales por 20 introducción en serie de los monómeros deseados en el recipiente de reacción, usando iniciadores tales como alcohil-litios o dilitioestilbena, o por medio de agentes de copulación que tienen una funcionalidad, con respecto a los polímeros precursores, de tres o más. La copulación puede 25 efectuarse con agentes de copulación multifuncionales, tales como dihaloalcanos o alquenos, así como ciertos compuestos polares, tales como halogenuros de silicio, siloxanos o ésteres de alcoholes monohidroxilados con ácidos carboxílicos. La presencia de cualquier resto de copulación en el 30 polímero puede ignorarse para una adecuada descripción de

1 los polímeros que forman parte de las composiciones de esta invención. Igualmente, y en sentido genérico, también pueden ignorarse las estructuras específicas. La invención se aplica especialmente al uso de polímeros hidrogenados selectivamente que tienen la configuración, antes de la hidrogenación, de las siguientes especies típicas:

Poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SBS).

Poliestireno-poliisopreno-poliestireno (SIS).

10 Poli(alfa-metilestireno)-polibutadieno-poli(alfa-metilestireno), y
poli(alfa-metilestireno)-poliisopreno-poli(alfa-metilestireno).

Ambos bloques A y B de polímero pueden ser, o bien bloques de homopolímeros o de copolímeros al azar, siempre que en cada bloque predomine al menos una clase de los monómeros que caracterizan los bloques, y siempre que en los bloques individuales predominen monoalquénil-arenos. La expresión "monoalquénil-areno" incluirá especialmente estireno y sus análogos y homólogos, incluyendo el alfa-metilestireno y los estirenos sustituidos en el anillo, particularmente estirenos metilados en el anillo. Los monoalquénil-arenos preferidos son el estireno y el alfa-metilestireno, y el estireno se prefiere particularmente. Los bloques B pueden comprender homopolímeros de butadieno o isopreno, y copolímeros de uno de estos dos dienos con un monoalquénil-arenos, siempre que en los bloques B predominen las unidades de dieno conjugado. Cuando el monómero empleado es butadieno, se prefiere que entre el 35 y el 55 por ciento molar de las unidades de butadieno condensadas en el bloque de polímero de butadieno tengan configuración 1,2-. Así, cuando

15
20
25
30

1 se hidrogena tal bloque, el producto resultante es, o se
asemeja, un bloque de copolímero regular de etileno y bute-
no-1 (EB). Si el dieno conjugado es isopreno, el producto
hidrogenado resultante es, o se asemeja, un bloque de copo-
5 límero regular de etileno y propileno (EP).

La hidrogenación de los copolímeros de bloque pre-
cursores se efectúa preferiblemente usando un catalizador
que comprende los productos de reacción de compuesto de al-
cohol aluminio con carboxilatos o alcóxidos de níquel o co-
balto, en condiciones tales que se hidrogena de modo sustan-
10 cialmente completo al menos el 80% de los dobles enlaces
alifáticos, mientras que no se hidrogena más de alrededor
del 25% de los dobles enlaces aromáticos de alquenil areno.
Los copolímeros de bloque preferidos son aquéllos en que al
15 menos el 99% de los dobles enlaces alifáticos están haloge-
nados, mientras que están hidrogenados menos del 5% de los
dobles enlaces aromáticos.

Los pesos moleculares medios de los bloques indi-
viduales pueden variar dentro de ciertos límites. El copolí-
20 mero de bloque presente en la composición según la invención
tiene al menos dos bloques A de polímero terminal de un mo-
noalquenil-areno que tiene un peso molecular medio de desde
5.000 a 125.000, preferiblemente de 10.000 a 50.000, y al
menos un bloque B de polímero intermedio de un dieno conju-
25 gado que tiene un peso molecular medio de desde 10.000 a
300.000, preferiblemente de 30.000 a 150.000. Estos pesos
moleculares se determinan del modo más exacte por métodos
de conteo de tritio o medidas de presión osmótica.

La proporción de los bloques A de polímero del mo-
30 noalquenil-areno ha de estar entre 8 y 55% del peso del co-

1 polímero de bloque, y preferiblemente entre 10 y 30% en peso.

La resina termoplástica técnica presente en la composición según la invención tiene que tener un mecanismo
5 de enlace térmicamente reversible. Estos mecanismos de enlace térmicamente reversibles incluyen uniones cristalinas, polares, uniones iónicas, lamelares, o enlaces de hidrógeno, y no pueden ser simplemente una agregación. En una realización específica, en la que la viscosidad del copolímero de
10 bloque a una temperatura T_p de entre 150°C y 400°C y una velocidad de cizalla de 100 seg^{-1} es η , la viscosidad de la resina termoplástica técnica, mezcla de diversas resinas termoplásticas técnicas, o mezcla de resina termoplástica técnica con modificadores de viscosidad, ha de estar entre
15 η menos 2.000 poises y η más 3.000 poises, a una temperatura T_p y una velocidad de cizalla de 100 seg^{-1} . Cuando se emplea una composición de copolímero de bloque mezclado que tiene una viscosidad η' en lugar del copolímero de bloque puro, se prefiere que la viscosidad de la resina termoplástica técnica o la resina técnica termoplástica mezclada esté
20 entre η' menos 600 poises y η' más 1.400 poises a una temperatura T_p y una velocidad de cizalla de 100 seg^{-1} . Tal como se usa en esta Memoria y en las reivindicaciones, la viscosidad del copolímero de bloque y la resina termoplástica técnica es la "viscosidad de la masa fundida" obtenida
25 empleando un reómetro de masa fundida capilar movido a pistón a 260°C. El límite superior (300°C) sobre el punto de fusión cristalina aparente o la temperatura de transición vítrea se establece de tal modo que la resina puede ser tratada en un equipo de velocidad de cizalla media o baja a ni
30

veles comerciales de temperatura de 350°C o menos.

La resina termoplástica técnica puede ser un homopolímero, copolímero, una mezcla de diversas resinas termoplásticas técnicas o una mezcla con resinas adicionales modificadoras de la viscosidad.

Una resina termoplástica técnica adecuada es el poli(4-metil-1-penteno). El poli(4-metil-1-penteno) tiene un punto de fusión cristalina aparente de entre 240 y 250°C y una densidad relativa de entre 0,80 y 0,85. El 4-metil-1-penteno monómero se fabrica comercialmente por dimerización de propileno catalizada por un metal alcalino. La homopolimerización de 4-metil-1-penteno con catalizadores Ziegler-Natta se describe en la Enciclopedia de Tecnología Química de Kirk-Othmer, volumen suplemento, págs. 789-792 (segunda edición, 1971). Sin embargo, el homopolímero isotáctico de 4-metil-1-penteno tiene ciertos defectos técnicos, tales como fragilidad y transparencia inadecuadas. Por lo tanto, el poli(4-metil-1-penteno) disponible comercialmente es realmente un copolímero con pequeñas proporciones de otras alfa-olefinas, juntamente con la adición de sistemas adecuados de oxidación, y de estabilización de la masa fundida. Estos copolímeros se describen en la Enciclopedia de Tecnología Química, de Kirk-Othmer, volumen suplemento, págs. 792-907 (segunda edición, 1971), y están disponibles con la marca de fábrica de resina TPX[®]. Las alfa-olefinas típicas son alfa-olefinas lineales que tienen de 4 a 18 átomos de carbono. Las resinas adecuadas son copolímeros de 4-metil-1-penteno con de 0,5 a 30% en peso de una alfa-olefina lineal.

Otro grupo útil de resinas termoplásticas técnicas son los poliésteres termoplásticos preparados condensan-

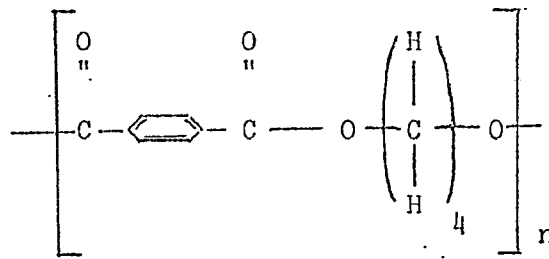
1 do un ácido dicarboxílico, o el derivado de éster de alcohol inferior, halogenuro de ácido, o anhídrido del mismo con un glicol, según métodos muy conocidos en la técnica.

Entre los ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos adecuados para preparar poliésteres útiles en la presente invención están el ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido p-carboxifenacético, p,p'-dicarboxidifenilo, p,p'-dicarboxidifenilsulfona, ácido p-carboxifenoxiacético, ácido p-carboxifenoxipropiónico, ácido p-carboxifenoxibutírico, ácido p-carboxifenoxivalérico, ácido p-carboxifenoxihexanoico, p,p'-dicarboxidifenilmetano, p,p'-dicarboxidifenilpropano, p,p'-dicarboxidifeniloctano, ácido 3-alcohol-4-(β -carboxietoxi)-benzoico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, y ácido 2,7-naftalendicarboxílico. Pueden emplearse también mezclas de ácidos dicarboxílicos. Se prefiere particularmente el ácido tereftálico.

Los glicoles adecuados para preparar los poliésteres útiles en la presente invención incluyen los alcoholenglicoles de cadena recta de 2 a 12 átomos de carbono, tales como etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,6-hexilenglicol, 1,10-decametilenglicol, y 1,12-dodecametilenglicol. Los glicoles aromáticos pueden estar sustituidos total o parcialmente. Los compuestos dihidroxilados aromáticos incluyen el p-xililenglicol, pirocatequina, resorcina, hidroquinona, o derivados sustituidos por alcohol de estos compuestos. Otro glicol adecuado es el 1,4-ciclohexano-dimetanol. Glicoles muy especialmente preferidos son los alcoholenglicoles de cadena recta que tienen de 2 a 4 átomos de carbono.

1 Un grupo preferido de poliésteres son el poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno), y poli(tereftalato de butileno). Un poliéster preferido es el poli(tereftalato de butileno). El poli(tereftalato de butileno), un polímero cristalino, puede formarse por policon-

5 densación de 1,4-butanodiol y tereftalato de dimetilo o ácido tereftálico, y tiene la fórmula general



15 donde n varía de 70 a 140. El peso molecular del poli(tereftalato de butileno) varía preferiblemente entre 20.000 y 25.000.

El poli(tereftalato de butileno) está disponible en el comercio con la marca de fábrica de VALOX[®], que es poliéster termoplástico. Otros polímeros comerciales son el

20 CELANEX[®], TENITE[®] y VITUF[®].

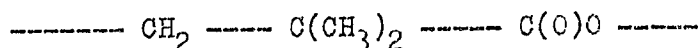
Otros poliésteres útiles incluyen los ésteres celulósicos. Los ésteres celulósicos termoplásticos empleados aquí se usan ampliamente como materiales para moldeo, recubrimiento y formadores de película, y son bien conocidos.

25 Estos materiales incluyen las formas termoplásticas sólidas del nitrato de celulosa, acetato de celulosa (por ej. diacetato de celulosa, triacetato de celulosa), butirato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, propionato de celulosa, tridecanoato de celulosa, carboximetilcelulosa, etilcelulosa,

30

1 hidroxietilcelulosa y la hidroxietilcelulosa acetilada, como se describe en las páginas 25-28 de la Modern Plastics Encyclopedia, 1971-72, y en las referencias allí mencionadas.

5 Otro poliéster útil es la polipivalolactona. La polipivalolactona es un polímero lineal que tiene unidades estructurales de éster que se repiten, principalmente de la fórmula



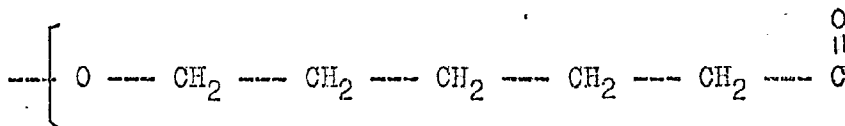
es decir unidades derivadas de pivalolactona. Preferiblemente, el poliéster es un homopolímero de pivalolactona. No obstante, se incluyen también los copolímeros de pivalolactona con no más de 50 moles por ciento, y preferiblemente no más de 10 moles por ciento, de otras beta-propiolactonas, 15 tales como beta-propiolactona, alfa, alfa-dietil-beta-propiolactona, y alfa-metil-alfa-etil-beta-propiolactona. La expresión "beta-propiolactonas" se refiere a beta-propiolactona (2-oxetanona) y a derivados de la misma que no llevan 20 ningún sustituyente en el átomo de carbono beta del anillo de lactona. Las beta-propiolactonas preferidas son las que contienen un átomo de carbono terciario o cuaternario en posición alfa con respecto al grupo carbonilo. Se prefieren especialmente las alfa, alfa-dialcohol-beta-propiolactonas en las que cada uno de los grupos alcohol tiene independien 25 temente de uno a cuatro átomos de carbono. Son ejemplos de monómeros útiles:

alfa-etil-alfa-metil-beta-propiolactona,
 alfa-metil-alfa-isopropil-beta-propiolactona,
 alfa-etil-alfa-n-butil-beta-propiolactona,

1 alfa-clorometil-alfa-metil-beta-propiolactona,
 alfa, alfa-bis(clorometil)-beta-propiolactona, y
 alfa, alfa-dimetil-beta-propiolactona (pivalolactona).

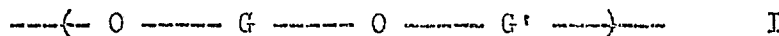
5 Estas polipivalolactonas tienen un peso molecular
 de más de 20.000 y un punto de fusión de más de 120°C.

Otro poliéster útil es una policaprolactona. Las
 poli(ε-caprolactonas) preferidas son polímeros sustancial-
 mente lineales en los que la unidad que se repite es

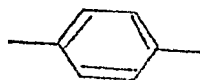


15 Estos polímeros tienen propiedades similares a las
 polipivalolactonas y pueden prepararse por un mecanismo de
 polimerización similar.

Diversos poli(aril-poliésteres) son también útiles
 como resinas termoplásticas técnicas. Los poli(aril-poliésteres)
 considerados en la presente invención incluyen los polímeros
 termoplásticos lineales compuestos de unidades que
 20 se repiten que tienen la fórmula

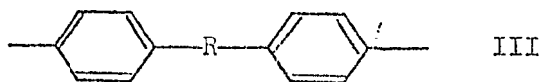


25 donde R es el resto de un fenol dihidroxilado seleccionado
 del grupo que consta de



II

1

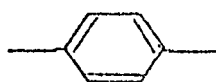


III

5

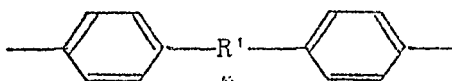
donde R representa un enlace entre átomos de carbono aromá-
 ticos, --- O --- , --- S ---, --- S --- S --- , o un radi-
 cal divalente de hidrocarburo que tiene de 1 a 18 átomos de
 carbono inclusive, y G' es el resto de un compuesto dibromo
 o diyodobencenoide seleccionado del grupo que consta de

10



IV

y



V

15

donde R' representa un enlace entre átomos de carbono aro-
 máticos, --- O ---, --- S ---, --- S --- S ---, o un radi-
 cal de hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 18 átomos de
 carbono inclusive, con las condiciones de que cuando R es
 --- O ---, R' es distinto de --- O ---; cuando R' es --- O
 ---, R es distinto de --- O ---; cuando G es II, G' es V,
 y cuando G' es IV, G es III. Los poliarilén-poliéteres de
 este tipo muestran excelentes propiedades físicas, así como
 una excelente estabilidad térmica, oxidativa y química.

20

25

Otro grupo de resinas termoplásticas técnicas úti-
 les incluye las poli(sulfonas) aromáticas que comprenden uni-
 dades que se repiten de fórmula

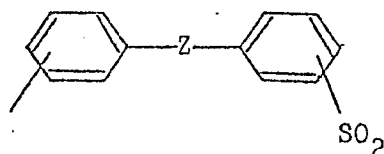


30

en las que Ar es un radical aromático divalente y puede var-

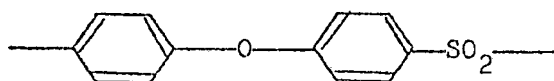
1 riar de unidad a unidad en la cadena de polímero (para formar copolímeros de diversas clases). Las poli(sulfonas) termoplásticas tienen generalmente al menos algunas unidades de la estructura

5



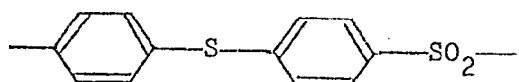
en la que Z es oxígeno o azufre o el resto de un diol aromático tal como un 4,4'-bis-fenol. Un ejemplo de tal polisulfona tiene unidades que se repiten de fórmula:

10



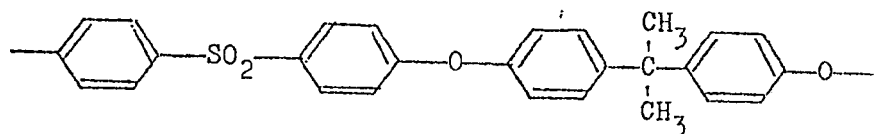
15

otro tiene unidades que se repiten de fórmula



20

y otros tienen unidades que se repiten de fórmula



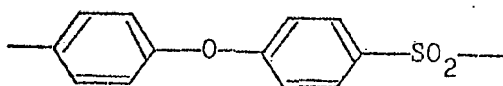
25

o unidades copolimerizadas en varias proporciones, de fórmula



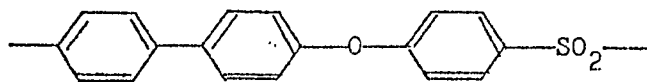
30

1 y



5

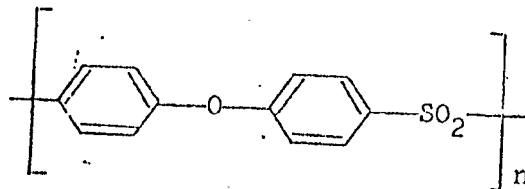
Las poli(sulfonas) termoplásticas pueden tener también unidades que se repiten que tienen la fórmula



10

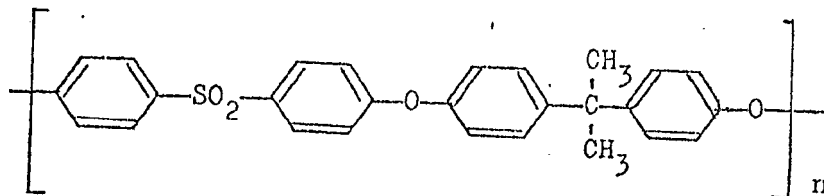
Las poli(éter-sulfonas) que tienen unidades que se repiten de la estructura siguiente:

15



y las poli(éter-sulfonas) que tienen unidades que se repiten de la estructura

20



son también útiles como resinas termoplásticas técnicas.

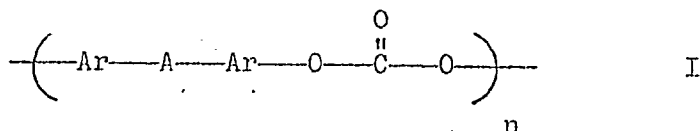
25

Otros termoplásticos técnicos útiles incluyen los poliuretanos termoplásticos, tales como Q-THANE[®] o PELLE-THANE CPR[®], y plásticos fluorados, tales como el polidifluoruro de vinilideno cristalino conocido con la marca de fábrica de KYNAR 301[®].

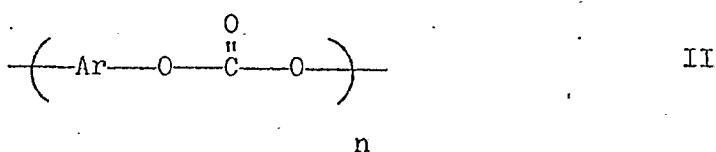
30

Los policarbonatos útiles como resinas termoplásticas

cas técnicas son los que tienen las fórmulas generales



5 y



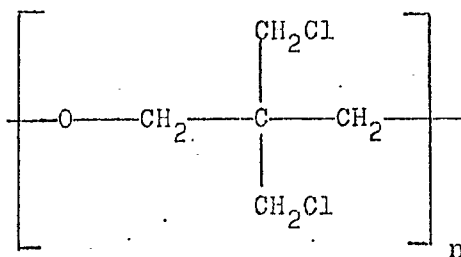
10 donde Ar representa un grupo fenileno o alcohilo, o un grupo fenileno sustituido por alcohilo, alcoxilo, halógeno o nitro; A representa un enlace carbono-carbono o un grupo alcoholilideno, cicloalcoholilideno, alcoholileno, cicloalcoholileno, azo, imino, azufre, oxígeno o sulfóxido, y n es al menos
15 dos.

La preparación de los policarbonatos es bien conocida. Un método preferido de preparación se basa en la reacción efectuada disolviendo el componente dihidroxilado en una base, tal como piridina, y haciendo burbujear fosgeno
20 en la disolución agitada a la velocidad deseada. Pueden usarse aminas terciarias para catalizar la reacción, así como para actuar como aceptores de ácido en toda la reacción. Como la reacción es normalmente exotérmica, la velocidad de adición de fosgeno puede usarse para controlar la temperatura de reacción. En las reacciones se emplean generalmente
25 cantidades equimolares de fosgeno y reaccionantes dihidroxilados, sin embargo las relaciones molares pueden variarse según las condiciones de reacción.

30 El policarbonato preferido empleado en esta invención se obtiene cuando Ar es p-fenileno y A es isopropilideno-

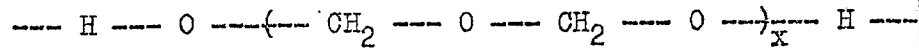
1 no. Este policarbonato se prepara haciendo reaccionar para,
 para'-isopropiliden-difenol con fosgeno y se vende con la
 marca de fábrica de LEXAN[®] y con la marca de fábrica de
 5 MERLON[®]. Este policarbonato comercial tiene un peso mole
 cular de alrededor de 18.000, y una temperatura de fusión
 de alrededor de 230°C. Pueden prepararse otros policarbona-
 tos haciendo reaccionar otros compuestos dihidroxilados, o
 mezclas de compuestos dihidroxilados, con fosgeno. Los com-
 puestos dihidroxilados pueden incluir compuestos dihidroxi-
 10 lados alifáticos, aunque para las mejores propiedades a al
 tas temperaturas son esenciales los anillos aromáticos. Los
 compuestos dihidroxilados pueden incluir en su estructura
 enlaces de diuretano. Asimismo, parte de la estructura pue-
 de sustituirse por enlaces de siloxano.

15 Las resinas de acetal empleadas en las mezclas de
 la presente invención incluyen los homopolímeros de poli-
 acetales de alto peso molecular hechos polimerizando formal
 dehído o trioxano. Estos homopolímeros de poliactal están
 disponibles en el comercio con la marca de fábrica de DELRIN[®].
 20 Una resina de tipo poliéter relacionada está disponible con
 la marca de fábrica de PENTON[®] y tiene la estructura



La resina de acetal preparada a partir de formal-

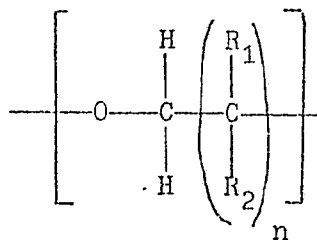
1 dehidado tiene un alto peso molecular y una estructura tipifi-
cada por la siguiente:



5 donde los grupos terminales se derivan de proporciones con-
troladas de agua, y la x indica un número grande (típicamen-
te 1500) de unidades de formaldehído unidas en secuencia de
"cabeza a cola". Para aumentar la resistencia térmica y quí-
mica, los grupos terminales se convierten típicamente en ése-
10 teres o éteres.

También se incluyen en la expresión de resinas de
poliacetal los copolímeros de poliacetal. Estos copolímeros
incluyen copolímeros de bloque de formaldehído con monóme-
15 ros o prepolímero de otros materiales capaces de proporcio-
nar hidrógenos activos, tales como alcoholenglicoles, poli-
tioles, copolímeros de acetato de vinilo-ácido acrílico, o
polímeros de butadieno reducido/acrilonitrilo.

20 La Celanese tiene disponible en el comercio un co-
polímero de formaldehído y óxido de etileno con la marca de
fábrica de CELCON[®], que es útil en las mezclas de la pre-
sente invención. Estos copolímeros tienen típicamente una
estructura que comprende unidades que se repiten que tienen
la fórmula



1 donde cada R_1 y R_2 está seleccionado del grupo que consta
de hidrógeno, alcoholo inferior y alcoholos inferiores sus-
tituidos por halógeno, y donde n es un número entero de ce-
ro a tres, y donde n es cero en del 85% al 99,9% de las uni-
5 dades que se repiten.

El formaldehído y el trioxano pueden copolimerizar
se con otros aldehídos, éteres cíclicos, compuestos viníli-
cos, cetenos, carbonatos cíclicos, epóxidos, isocianatos y
éteres. Estos compuestos incluyen el óxido de etileno, 1,3-
10 -dioxolano, 1,3-dioxano, 1,3-dioxepeno, epiclorhidrina, óxi-
do de propileno, óxido de isobutileno y óxido de estireno.

Los poliuretanos, conocidos también como resinas
de isocianato, pueden emplearse también como resina termo-
plástica técnica, siempre que sean termoplásticos, y no ter-
15 moestables. Son adecuados por ejemplo los poliuretanos for-
mados a partir de toluendiisocianato (TDI) o difenilmetano-
-4,4'-diisocianato (MDI) y una amplia gama de polioles, ta-
les como polioxietilenglicol, polioxipropilenglicol, poliéteres
terminados en hidroxilo, polioxietilen-oxipropilen-
20 glicoles.

Estos poliuretanos termoplásticos están disponi-
bles con la marca de fábrica de Q-THANE[®] y con la marca
de fábrica de PELLETHANE[®] CPR.

Estos poliuretanos termoplásticos han de tener pun-
25 tos de fusión cristalina aparente de más de 120°C, y preferi-
blemente de 150°C a 200°C.

Otro grupo de termoplásticos técnicos útiles inclu-
len los termoplásticos halogenados que tienen una estructu-
ra esencialmente cristalina y un punto de fusión de más de
30 120°C. Estos termoplásticos halogenados incluyen homopolíme-

ros y copolímeros derivados de tetrafluoroetileno, clorotri-
fluoroetileno, bromotrifluoroetileno, fluoruro de vinilide-
no y cloruro de vinilideno.

Politetrafluoroetileno (PTFE) es el nombre dado
a polímeros completamente fluorados de fórmula química básica
$$\text{---} \left(\text{--- CF}_2 \text{ --- CF}_2 \text{ ---} \right)_n \text{---}$$
 que contienen 76% en peso
de flúor. Estos polímeros son altamente cristalinos y tie-
nen un punto de fusión cristalina de más de 300°C. El PTFE
comercial está disponible con la marca de fábrica de TEFLOON[®]
y con la marca de fábrica de FLUON[®]. El policlorotrifluoro-
etileno (PCTFE) y polibromotrifluoroetileno (PBTFE) están
también disponibles en altos pesos moleculares y pueden em-
plearse en la presente invención.

Son polímeros halogenados especialmente preferi-
dos los homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilide-
no. Los homopolímeros de poli(fluoruro de vinilideno) son
los polímeros parcialmente fluorados de fórmula química
$$\text{---} \left(\text{--- CH}_2 \text{ --- CF}_2 \text{ ---} \right)_n \text{---}$$
. Estos son polímeros lineales
tenaces con un punto de fusión cristalina de 170°C. El homopolí-
mero comercial está disponible con la marca de fábrica
de KYNAR[®]. La expresión "poli(fluoruro de vinilideno)",
tal como se usa aquí, se refiere, no sólo a los homopolíme-
ros normalmente sólidos de fluoruro de vinilideno, sino tam-
bién a los copolímeros normalmente sólidos de fluoruro de
vinilideno que contienen al menos 50 moles % de unidades de
fluoruro de vinilideno polimerizadas, preferiblemente al me-
nos 70 moles % de fluoruro de vinilideno, y más preferible-
mente al menos alrededor de 90%. Los comonomeros adecuados
son las olefinas halogenadas que contienen hasta 4 átomos de
carbono, por ejemplo diclorodifluoroetileno simétrico, fluo-

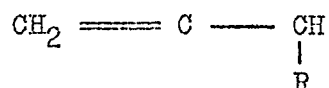
1 ruro de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, perfluoropreno, perfluorobutadieno, clorotrifluoroetileno, tricloroetileno y tetrafluoroetileno.

5 Otro grupo útil de termoplásticos halogenados incluye los homopolímeros y copolímeros derivados de cloruro de vinilideno. Se prefieren especialmente los copolímeros cristalinos de cloruro de vinilideno. Los copolímeros de cloruro de vinilideno normalmente cristalinos que son útiles en la presente invención son aquellos que contienen al
10 menos el 70% en peso de cloruro de vinilideno, juntamente con 30% o menos de un monómero monoetilénico copolimerizable. Son ejemplos de estos monómeros el cloruro de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilonitrilo, acrilatos de alcohol y aralcohol que tienen grupo alcohol y aralcohol de hasta alrededor de 8 átomos de carbono,
15 ácido acrílico, acrilamida, éteres de vinilalcohol, vinilalcoholcetonas, acroleína, éteres de alilo, y otros, butadieno y cloropreno. También pueden emplearse ventajosamente composiciones ternarias conocidas. Son representativos de
20 estos polímeros los compuestos de al menos 70% en peso de cloruro de vinilideno, y el resto constituido de, por ejemplo, acroleína y cloruro de vinilo, ácido acrílico y acrilonitrilo, acrilatos de alcohol y metacrilatos de alcohol, acrilonitrilo y butadieno, acrilonitrilo y ácido itacónico,
25 acrilonitrilo y acetato de vinilo, propionato de vinilo, o cloruro de vinilo, ésteres o éteres alílicos y cloruro de vinilo, butadieno y acetato de vinilo, propionato de vinilo o cloruro de vinilo y éteres vinílicos y cloruro de vinilo. También son conocidos los polímeros cuaternarios de composición monómera similar. Para los fines de la presente in-
30

1 vención son particularmente útiles los copolímeros de desde
 2 70 a 95% en peso de cloruro de vinilideno, siendo el resto
 3 cloruro de vinilo. Tales copolímeros pueden contener canti-
 4 dades y tipos convencionales de plastificantes, estabilizan-
 5 tes, nucleantes y auxiliares de extrusión. Además, pueden
 6 usarse mezclas de dos o más de tales polímeros de cloruro
 7 de vinilideno normalmente cristalinos, así como mezclas que
 8 comprenden tales polímeros normalmente cristalinos en combi-
 9 nación con otros modificadores polímeros, por ej. los copo-
 10 límeros de etileno-acetato de vinilo, estireno-anhídrido
 11 maleico, estireno-acrilonitrilo y polietileno.

12 Las resinas de nitrilo útiles como resinas termo-
 13 plásticas técnicas son los materiales termoplásticos que
 14 tienen un contenido de mononitrilo alfa,beta-olefinicamente
 15 insaturado de más de 50% en peso. Estas resinas de nitrilo
 16 pueden ser copolímeros, injertos de copolímeros sobre un
 17 sustrato elastómero (tipo caucho), o mezclas de homopolíme-
 18 ros y/o copolímeros.

19 Los mononitritos alfa,beta-olefinicamente no satur-
 20 ados comprendidos aquí tienen la estructura:

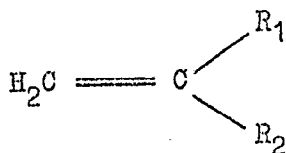


21 donde R es hidrógeno, un grupo alcohol inferior de 1 a 4
 22 átomos de carbono, o un halógeno. Tales compuestos incluyen
 23 acrilonitrilo, alfa-bromoacrilonitrilo, alfa-fluoroacriloni-
 24 trilo, metacrilonitrilo y etacrilonitrilo. Los nitrilos ole-
 25 finicamente insaturados más preferidos son el acrilonitrilo
 26 y el metacrilonitrilo, y sus mezclas.

27 Estas resinas de nitrilo pueden dividirse en va-
 28
 29
 30

1 rias clases según la complejidad. La estructura molecular
 más sencilla es un copolímero al azar, predominantemente
 acrilonitrilo o metacrilonitrilo. El ejemplo más corriente
 es un copolímero de estirenoacrilonitrilo. También son co-
 5 nocidos los copolímeros de bloque de acrilonitrilo, en los
 que se alternan largos segmentos de poli(acrilonitrilo) con
 segmentos de poliestireno, o de un polimetacrilato de meti-
 lo.

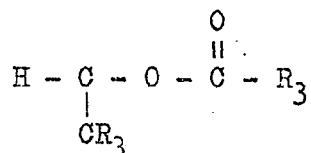
La polimerización simultánea de más de dos comonó-
 10 meros produce un interpolímero, o, en el caso de tres compo-
 nentes, un terpolímero. Se conoce un gran número de comonó-
 meros. Estos incluyen alfa-olefinas inferiores de desde 2 a
 8 átomos de carbono, por ej. etileno, propileno, isobutile-
 no, buteno-1, penteno-1 y sus derivados sustituidos por ha-
 15 lógeno y radicales alifáticos, representados por el cloruro
 de vinilo, cloruro de vinilideno, etc; monómeros de hidro-
 carburos monoviniliden-aromáticos de la fórmula general



20 donde R_1 es hidrógeno, cloro o metilo, y R_2 es un radical
 aromático de 6 a 10 átomos de carbono, que pueden contener
 también sustituyentes tales como halógeno y grupos alcohol
 unidos al núcleo aromático, por ej. estireno, alfa-metilesti-
 25 tireno, viniltolueno, alfa-cloroestireno, orto-cloroestire-
 no, para-cloroestireno, meta-cloroestireno, orto-metilesti-
 reno, para-metilestireno, etilestireno, isopropilestireno,
 dicloroestireno, vinilnaftaleno, etc. Son comonómeros espe-
 cialmente preferidos el isobutileno y el estireno.

30 Otro grupo de comonómeros son los monómeros de

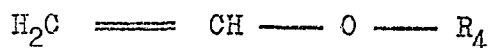
1 éster vinílico de fórmula general:



5 donde R_3 está seleccionado del grupo que comprende hidrógeno, grupos alcohilo de 1 a 10 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 10 átomos de carbono incluyendo los átomos de carbono en los sustituyentes de alcohilo sustituidos en el anillo; por ej. formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo y benzoato de vinilo.

10

Similares a los anteriores, y útiles también, son los monómeros de éter vinílico de fórmula general



15 donde R_4 es un grupo alcohilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 10 átomos de carbono, o un radical alifático monovalente de 2 a 10 átomos de carbono, radical alifático que puede ser de hidrocarburo o contener oxígeno, por ejemplo un radical alifático con enlaces de éter, y puede

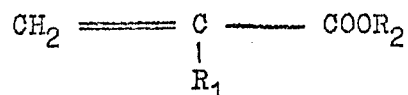
20 de contener también otros sustituyentes, tales como halógeno y carbonilo. Los ejemplos de estos éteres vinílicos monoméricos incluyen el éter vinil-metílico, éter vinil-etílico, éter vinil-n-butílico, éter vinil-2-cloroetílico, éter vinil-fenílico, éter vinil-isobutílico, éter vinil-ciclohexílico, éter p-butil-ciclohexílico, éter vinílico o p-cloro

25 fenil glicol.

Otros comonómeros son los comonómeros que contienen una función mono- o dinitrilo. Los ejemplos incluyen el metilen glutaronitrilo, (2,4-dicianobuteno-1), cianuro de vinilideno, crotonitrilo, fumarodinitrilo, maleodinitrilo.

30

1 Otros comonomeros incluyen los ésteres de ácidos
 carboxílicos olefinicamente insaturados, preferiblemente los
 ésteres de alcohol inferior de ácidos carboxílicos alfa, be-
 ta-olefinicamente insaturados, y son más preferidos los és-
 5 teres que tienen la estructura



10 donde R₁ es hidrógeno, un grupo alcohol que tiene de 1 a 4
 átomos de carbono, o un halógeno, y R₂ es un grupo alcohol
 que tiene de 1 a 2 átomos de carbono. Los compuestos de es-
 te tipo incluyen el acrilato de metilo, acrilato de etilo,
 metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y alfa-clorua-
 crilato de metilo. Los más preferidos son el acrilato de me-
 15 tilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo y el metacri-
 lato de etilo.

Otra clase de resinas de nitrilo son los copolíme-
 ros de injerto, que tiene un esqueleto polímero sobre el
 que están unidas o injertadas ramificaciones de otra cadena
 20 polímera. En general, el esqueleto se preforma en una reac-
 ción separada. El poliacrilonitrilo puede tener injertadas
 cadenas de estireno, acetato de vinilo o metacrilato de me-
 tilo, por ejemplo. El esqueleto puede constar de uno, dos,
 tres o más componentes, y las ramificaciones injertadas pue-
 25 den estar compuestas de uno, dos, tres o más comonomeros.

Los productos más prometedores son los copolíme-
 ros de nitrilo que están parcialmente injertados sobre un
 sustrato elastómero de tipo caucho. Este sustrato puede con-
 30 tar de un componente de caucho natural o sintético tal como
 polibutadieno, isopreno, neopreno, cauchos nitrílicos, cau-

1 chos naturales, copolímeros de acrilonitrilobutadieno, copo-
 límeros de etileno-propileno y cauchos clorados, que se
 usan para reforzar o hacer más tenaz al polímero. Este com-
 ponente de tipo caucho; elastómero, puede incorporarse en
 5 el polímero que contiene nitrilo por cualquiera de los méto-
 dos que son bien conocidos por los expertos en la técnica,
 por ej. polimerización directa de monómeros, injerto de la
 mezcla de monómeros de acrilonitrilo sobre el esqueleto del
 caucho o mezclas físicas del componente de tipo caucho. Se
 10 prefieren especialmente las mezclas de polímeros derivadas
 mezclando un copolímero de injerto del acrilonitrilo y el
 comonómero sobre el esqueleto de caucho con otro copolíme-
 ro de acrilonitrilo y el mismo comonómero. Los termoplásti-
 cos basados en acrilonitrilo son frecuentemente mezclas de
 15 polímeros de un polímero injertado y un homopolímero no in-
 jertado.

Los ejemplos comerciales de resinas de nitrilo in-
 cluyen la resina BAREX [®] 210, una resina de base de acrido-
 nitrilo, de alto contenido de nitrilo, que contiene más de
 20 65% de nitrilo, y resina LOPAC [®] que contiene más de 70%
 de nitrilo, tres cuartas partes de la misma derivadas de me-
 tacrilonitrilo.

Las cantidades relativas de copolímero de bloque
 y resina termoplástica técnica varían como sigue (base, 100
 25 partes de composición de polímero final):

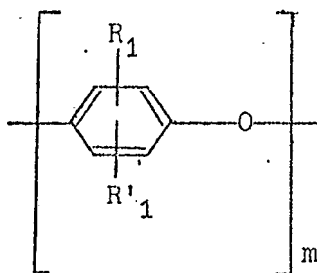
	<u>Partes en peso</u>	<u>Partes en peso,</u> <u>preferidas</u>
Copolímero de bloque	5 a 95	40 a 70
Resina termoplástica técnica	95 a 5	60 a 30

30 Para igualar mejor las características de viscosi-

1 dad de la resina termoplástica técnica y el copolímero de
 bloque, a veces es útil mezclar primero la resina termoplás-
 tica técnica con un modificador de viscosidad, antes de mez-
 5 clar la mezcla resultante con el copolímero de bloque. Los
 modificadores de viscosidad adecuados tienen una viscosidad
 relativamente alta, una temperatura de fusión de más de
 230°C, y tienen una viscosidad que no es muy sensible a los
 cambios de temperatura. Los ejemplos de modificadores de
 viscosidad adecuados incluyen el polióxido de (2,6-dimetil-
 10 -1,4-fenileno), y mezclas de polióxido de (2,6-dimetil-1,4-
 -fenileno) con poliestireno.

Los poli(óxidos de fenileno) incluidos como posi-
 bles modificadores de viscosidad pueden representarse por
 medio de la fórmula siguiente

15



20

donde R_1 es un sustituyente monovalente seleccionado del
 grupo que consta de hidrógeno, radicales de hidrocarburos
 exentos de un átomo de carbono alfa terciario, radicales
 25 de halohidrocarburo que tienen al menos dos átomos de car-
 bono entre el átomo de halógeno y el núcleo de fenol y que
 están exentos de un átomo de carbono alfa terciario, radica-
 les hidrocarbiloxi exentos de átomos de carbono alfa tercia-
 rios alifáticos, y radicales halohidrocarbiloxi que tienen
 30 al menos dos átomos de carbono entre el átomo de halógeno y

1 el núcleo de fenol y que están exentos de un átomo de carbono alfa terciario alifático; R'_1 es el mismo que R_1 y puede ser además halógeno; m es un número entero igual a al menos 50, por ej. de 50 a 800, y preferiblemente 150 a 300.

5 Están incluidos entre estos polímeros preferidos los que tienen un peso molecular en el intervalo de entre 6.000 y 100.000, preferiblemente 40.000. Preferiblemente, el poli(óxido de fenileno) es poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno).

10 El poli(óxido de fenileno) está disponible en el comercio en forma de una mezcla con resina de estireno. Estas mezclas comprenden típicamente entre 25 y 50% en peso de unidades de poliestireno, y pueden obtenerse de la General Electric Company con la marca de fábrica de resina termoplástica NORYL[®]. Cuando se emplea una mezcla de poli(óxido de fenileno)/poliestireno, el peso molecular preferido está entre 10.000 y 50.000, y preferiblemente alrededor de 30.000.

20 La cantidad de modificador de viscosidad empleado depende fundamentalmente de la diferencia entre las viscosidades del copolímero de bloque y la resina termoplástica técnica a la temperatura T_p . Cantidades típicas están comprendidas entre 0 y 100 partes en peso de modificador de viscosidad por 100 partes en peso de resina termoplástica técnica, y preferiblemente de 10 a 50 partes en peso por 100 partes de resina termoplástica técnica.

25 Hay al menos dos medios (además de la observación de deslaminación) por los que puede mostrarse la presencia de un retículo interpenetrante. En uno de los métodos, se muestra un retículo interpenetrante cuando objetos moldeados

30

1 o extruídos hechos con mezclas de esta invención se colocan
en un disolvente que disuelve el copolímero de bloque, y la
estructura polímera que queda (que comprende la resina ter-
moplástica técnica) tiene aún la forma del objeto moldeado
5 o extruído. Si la estructura que queda tiene el aspecto de
continuidad, se ha formado un retículo interpenetrante.

El segundo método de detectar la presencia de un
retículo interpenetrante es midiendo la resistencia a la
tracción de la mezcla en el punto de rotura. Esto se debe
10 simplemente al hecho de que una fuerza de tracción aplicada
se distribuye por los elementos del retículo disponibles.
El número de elementos que soportan una fuerza disminuye en
presencia de una carga no contribuyente. A bajas concentra-
ciones de la heterofase secundaria (la resina), o en ausen-
15 cia de un retículo interpenetrante, las islas de cristali-
tas de resina diluyen el número de elementos del copolímero
de bloque que soportan una tensión. Cuando la concentración
de resina alcanza un punto en que existe una estructura cris-
talina continua en todo el retículo del copolímero de blo-
20 que, el segundo retículo es capaz entonces de soportar una
parte de la resistencia a la tracción, y se muestra la pre-
sencia de un retículo interpenetrante.

La resina termoplástica técnica y el copolímero de
bloque pueden mezclarse de cualquier modo que produzca el
25 retículo interpenetrante. Por ejemplo, la resina y el copo-
límero de bloque pueden disolverse en un disolvente común
de ambos, y coagularse por mezcla con un disolvente en el
que ninguno de los polímeros es soluble. Pero, más preferi-
blemente, un procedimiento particularmente útil es mezclar
30 íntimamente los dos polímeros en forma de nódulos y/o polvo

1 en un mezclador de alta cizalla. "Mezclar íntimamente" significa mezclar los polímeros con suficiente cizallamiento mecánico y energía térmica para asegurar que se consigue la interpenetración del retículo elastómero y más cristalino.

5 La energía de interconexión estructural de la estructura del dominio en el copolímero de bloque y el retículo cristalino en la estructura de la resina será entonces suficiente para superar la fuerza de empuje termodinámica que trata de separar estos componentes polímeros disimilares. Se consigue típicamente un mezclado íntimo, empleando máquinas mezcladoras, tales como extrusores de mezcla de doble husillo, y, en particular, extrusores de termoplásticos que tienen una relación L/D de 20:1 y una relación de compresión de 3 ó 4 : 1.

15 La temperatura de mezclado o tratamiento (T_p) ha de estar entre 150°C y 400°C, preferiblemente entre 260°C y 300°C, y lo más preferiblemente entre 280°C y 290°C.

Otro parámetro que es importante para formar retículos interpenetrantes es igualar las viscosidades del copolímero de bloque y la resina termoplástica técnica. Materiales que tienen viscosidades similares a la temperatura de tratamiento se entremezclan mejor simplemente por consideraciones espaciales y sin considerar la naturaleza química de cada uno de ellos. Cuanto mejor es la interdispersión de la resina técnica en el retículo del copolímero de bloque, mayor será la posibilidad de la formación de un retículo cristalino continuo por enfriamiento posterior. Por lo tanto, se ha encontrado que cuando el copolímero de bloque tiene una viscosidad η poises a una temperatura T_p y una velocidad de cizalla de 100 seg^{-1} , la viscosidad de la resina ter

20
25
30

1 moplástica técnica, o de la mezcla que contiene tal resina,
ha de ser, a una temperatura T_p y una velocidad de cizalla
de 100 seg^{-1} , de entre η menos 2.000 poises y η más 3.000
5 poises. Una viscosidad típica del copolímero de bloque a
una temperatura de tratamiento de 260°C es de 5.000 poises.

Se prefiere especialmente que la relación de vis-
cosidad del copolímero de bloque dividida por la viscosidad
de la resina termoplástica técnica esté entre 0,2 y 4,0, y
más preferiblemente entre 0,8 y 1,2, a una temperatura T_p y
10 una velocidad de cizalla de 100 seg^{-1} :

El copolímero de bloque o la mezcla pueden selec-
cionarse de modo que iguale esencialmente la viscosidad de
la resina técnica. Opcionalmente, el copolímero de bloque
puede mezclarse con un aceite de mezclas de caucho o una re-
15 sina suplementaria como se ha descrito anteriormente, para
cambiar las características de viscosidad del copolímero de
bloque.

Las propiedades físicas particulares de los copo-
límeros de bloque de la presente invención son importantes
20 para formar retículos interpenetrantes. Específicamente,
los copolímeros de bloque de la presente invención no fun-
den al aumentar la temperatura, sino que más bien se reblan-
decen y muestran la característica de fluir en un campo de
fuerzas de cizalla. El comportamiento de estos polímeros en
25 cuanto a la viscosidad es altamente no newtoniano e insensi-
ble a la temperatura.

Por otro lado, el comportamiento en cuanto a la
viscosidad de las resinas termoplásticas técnicas de la in-
vención es típicamente más sensible a la temperatura que los
30 copolímeros de bloque. Por consiguiente, frecuentemente es

1 posible seleccionar una temperatura de tratamiento T_p a la
que las viscosidades del copolímero de bloque y la resina
técnica están dentro del intervalo requerido necesario para
formar retículos interpenetrantes. Opcionalmente, puede mez
5 clarse primero un modificador de viscosidad, como se ha des
crito anteriormente, con la resina termoplástica técnica,
para conseguir la necesaria igualación de viscosidad.

La mezcla de resina termoplástica técnica con el
copolímero de bloque parcialmente hidrogenado puede mezclarse
10 se con un aceite extendedor de los usados ordinariamente en
el tratamiento de caucho y plásticos. Se prefieren especial
mente los tipos de aceite que son compatibles con los blo
ques elastómeros del copolímero de bloque. Aunque son satis
factorios los aceites de superior contenido de compuestos
15 aromáticos, se prefieren particularmente los aceites blan
cos derivados de petróleo que tienen baja volatilidad y me
nos de 50% de contenido de compuestos aromáticos, determi
nado por el método del gel de arcilla (método ASTM provisio
nal D 2007). Los aceites han de tener además baja volatili
20 dad, preferiblemente con un punto inicial de ebullición de
más de 260°C.

La cantidad de aceite empleada puede variar de 0
a 50 pcc (pcc = partes en peso por cien partes en peso de co
polímero de bloque), y preferiblemente de 5 a 30 pcc.

25 La mezcla de la resina termoplástica técnica con
el copolímero de bloque parcialmente hidrogenado puede mez
clarse además con una resina. La resina adicional puede ser
una alfa-olefina polímera o una resina que favorece la flui
dez, tal como una resina de alfa-metil-estireno, y una resi
30 na plastificante de bloque terminal. Los polímeros de alfa-

1 -olefina incluyen polietileno de alta y baja densidad, poli-
propileno isotáctico y atáctico, y polibuteno-1. La poli-al
fa-olefina preferida es el polipropileno isotáctico, que es
un polipropileno cristalino.

5 La cantidad de resina adicional puede variar en-
tre 0 y 100 pcc, y preferiblemente entre 5 y 25 pcc.

La composición puede contener además cargas, an-
tioxidantes, estabilizantes y otros ingredientes de mezcla.

10 Las composiciones de la presente invención son es-
pecialmente adecuadas como aislantes para conductores eléc-
tricos y alambre de soldar. Los conductores eléctricos em-
pleados usualmente con las presentes composiciones son alam-
bres metálicos, tales como cobre, plata, aluminio, y sus
aleaciones.

15 Para ilustrar la presente invención se dan los
ejemplos siguientes.

EJEMPLO I

20 En el Ejemplo I, diversas resinas termoplásticas
técnicas se mezclaron con un copolímero de bloque particu-
lar para formar retículos interpenetrantes. El copolímero
de bloque, antes de la hidrogenación, era un copolímero de
bloque de estireno-butadieno-estireno que tenía una distri-
bución de pesos moleculares de 25.000-100.000-25.000 y un
25 contenido de 1,2- de los bloques de butadieno de 42%. El co-
polímero de bloque se hidrogenó selectivamente de modo que
más del 95% de los dobles enlaces alifáticos se redujeron,
mientras que se redujeron menos del 5% de los enlaces aromá-
ticos. Este polímero se denomina Copolímero de Bloque I
30 (SEBS).

Se examinaron dos recetas diferentes:

	(A)	(B)
Copolímero de bloque I	100	100
Resina técnica	100	70
Aceite I	100	-
Aceite II	-	50

Todas las unidades son partes en peso. El aceite I es Shellflex 790, un aceite extendedor de caucho parafínico. El aceite II es Tuflo 6056, un aceite lubricante de petróleo residual hidrogenado. También hay presentes 10 partes de polipropileno, 0,2 partes de Irganox 1010, tetra [3-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritilo (un antioxidante), 0,5 partes de dilaurotiodipropionato, LTDP (un antioxidante), y 5 partes de TiO_2 .

Las diversas resinas empleadas eran

	Tipo	Marca de fábrica
Resina I	Poli(tereftalato de butileno)	G.E. VALOX ^(R) 310
Resina II	Poli(4-metil-1-penteno)/ alfa-olefina	Mitsui TPX ^(R)

Las diversas mezclas se mezclaron haciendo pasar los componentes dos pasadas por un extrusor Brabender a 260°C. La viscosidad de los componentes a 260°C era:

Copolímero de bloque más aceite y polipropileno	3.200 poises
Resina I	3.000 poises
Resina II	3.000 poises

Los resultados se presentan en la Tabla I que si-

1 gue.

TABLA I

	Experimento	1	2	3	4
5	Receta nº	A	B	A	B
	Resina	I	I	II	II
<u>Resultados de los ensayos</u>					
	Dureza (Shore A)	85	85	85	87
10	Resistencia a la tracción en el punto de rotura, kg/cm ²				
	Normal	63,3	73,8	101,9	126,6
	Paralela	49,2	80,9	52,7	56,2
	Alargamiento en la rotura, %				
	Normal	220	350	650	600
	Paralela	140	160	250	230
15	Módulo al 100%, kg/cm ²				
	Normal	46,4	56,2	35,2	39,4
	Paralela	61,9	77,3	49,2	49,2

EJEMPLO II

20 El Ejemplo II describe mezclas de dos diferentes copolímeros de bloque con resinas técnicas para formar retículos interpenetrantes. El copolímero de bloque II, antes de la hidrogenación, era un copolímero de bloque SBS que tenía una distribución de pesos moleculares de 30.000-120.000-30.000 y un contenido de 1,2 de la porción de butadieno de 42%.

25 El copolímero de bloque III, antes de la hidrogenación, era un copolímero de bloque SBS que tenía una distribución de pesos moleculares de 10.000-55.000-10.000 y un contenido de 1,2 de la porción de butadieno de 42%. Ambos copolímeros de bloque se hidrogenaron selectivamente de tal modo que

30 más del 95% de los enlaces dobles alifáticos fueron reduci-

1 dos, mientras que se redujo menos del 5% de los enlaces aromáticos.

Las resinas I y II y el Aceite II eran los mismos que los empleados en el Ejemplo I. El polipropileno empleado era Shell PP 5520. Se examinaron dos recetas, que se muestran a continuación, en partes en peso:

	(C)	(D)
Copolímero de bloque II	60	60
Copolímero de bloque III	40	40
Aceite II	30	30
Polipropileno	15	-
Resina I	60	-
Resina II	-	80
Irganox 1010	3,0	3,0
Plastinox LTDP	0,5	0,5
Irganox 1024	0,2	0,2
Total	208,7	213,7

Las dos mezclas se prepararon mezclando primero los copolímeros de bloque, el aceite, el polipropileno y los aditivos en un mezclador de caucho. Después, la composición de copolímero de bloque resultante se mezcló íntimamente con la resina termoplástica técnica haciendo pasar los componentes a través de una extrusora WP de doble husillo a temperaturas de máquina de entre 240 y 300°C, para mantener una temperatura de la masa fundida de 285 a 290°C. Los resultados de los ensayos se presentan a continuación en la Tabla II.

TABLA II

Propiedades físicas

	<u>C</u>	<u>D</u>
5		
Peso específico	0,97	0,85
Dureza Shore A	87	87
Rigidez a la flexión 1), kg/cm ²	59,5	112
Módulo al 100%, kg/cm ²	63,3	51,1
Módulo al 300%, kg/cm ²	93,2	59,1
Módulo al 500%, kg/cm ²	137,1	98,4
10		
Resistencia a la tracción en el punto de rotura, kg/cm ²	161,7	105,5
Alargamiento en la rotura, %	550	510
Resistencia al rasgado 2), kg por 2,5 cm lineales	141,8	94,5
Indice límite de oxígeno	17,7	17,3
15		

1) Propiedades de rigidez y tracción, en recubrimiento de alambre de 0,038 a 0,075 cm de pared.

2) Placas moldeadas por inyección, dirección de flujo.

20

EJEMPLO III

En el Ejemplo III se prepararon diversas mezclas de poli(tereftalato de butileno) (abreviado PBT) con copolímeros de bloque hidrogenados selectivamente, mezclando los polímeros en una extrusora Sterling de 3,125 cm que tenía una boquilla Kenics. La extrusora tenía una relación L/D de 24:1 y un husillo de relación de compresión 3,8:1. Todos estos copolímeros de bloque tenían la estructura S-EB-S y tenían los siguientes pesos moleculares de bloques:

30

Copolímero de bloque II 29.000-116.000-29.000

1 Copolímero de bloque III 10.000-55.000-10.000
 Copolímero de bloque IV 7.500-38.000-7.500

Si se empleó aceite, el copolímero de bloque y el aceite se premezclaron antes de la adición del PBT.

5 Las composiciones, las condiciones y los resultados de ensayo se presentan a continuación en la Tabla III. En todos los casos, la polimezcla resultante tenía las fases reticulares interpenetrantes deseadas establecidas por los criterios antes descritos.

10 Las propiedades a pequeña deformación se obtuvieron usando un Aparato de Ensayos de Tracción Instron, con una velocidad de aplicación de carga de 0,5 cm por minuto y una deformación a 23°C de 0,033 seg⁻¹.

15 TABLA III

Mezcla Nº	133	137	138	139	144	185	186
<u>Composiciones, partes en peso</u>							
Copolímero de bloque II					17,5	52,5	35,0
20 Copolímero de bloque III					7,5	22,5	15,0
Copolímero de bloque IV	13,5	22,7	64,3	72,8			
Aceite	1,5	2,3	6,3	7,2			
PBT	85,0	75,0	29,4	20,0	75,0	25,0	50,0
Temperatura de mezclado, (°C)					294	304	280
<u>Propiedades</u>							
Resistencia a la tracción en la rotura, kg/cm ²							
Normal					269	235	213
30 Paralela					266	143	210

	Mezcla Nº	133	137	138	139	144	185	186
1	Módulo al 100%, kg/cm ²							
	Normal						47	
	Paralelo						49	
5	Módulo al 300%, kg/cm ²							
	Normal						96	
	Paralelo						108	
	% Alargamiento en la rotura							
	Normal					30	590	80
10	Paralelo					30	410	55
	Dureza (Shore A)					97,5	78	97,0
	<u>Propiedades a pequeña deformación</u>							
	Módulo tangente (de Young) kg/cm ²							
15	Normal					6391	281	7031
	Perpendicular					5857	257	6180

EJEMPLO IV

20 En el Ejemplo IV, la mezcla de polímero número 144 del Ejemplo III se examinó por medio de una técnica de extracción selectiva. En esta técnica, la mezcla de polímero se somete a una extracción de 16 horas en Soxhlet con tolueno caliente a reflujo. En el caso ideal, el tolueno caliente debería extraer el copolímero de bloque, pero no debería disolver el PBT. La porción no extraída de la mezcla se pesa después de la extracción y se compara la pérdida de peso con los valores esperados.

25 La técnica de extracción selectiva revela la presencia de retículos interpenetrantes en la mezcla 144. El tolueno extrajo 21,4% en peso, frente a un valor esperado

30

1 de 25%, claramente dentro de la precisión esperada de la
técnica. Esto indica que el copolímero de bloque era conti-
nuo, ya que aparentemente todo el copolímero de bloque era
accesible al tolueno caliente. El PBT era continuo, ya que
5 ninguna partícula fué desalojada en la extracción, y la por-
ción no extraída conservaba su forma.

Como indicación adicional de las fases reticula-
res interpenetrantes continuas presentes en la mezcla 144,
se examinó una fotomicrografía de la mezcla después de la
10 extracción. La muestra se fracturó primero en estado conge-
lado colocándola en nitrógeno líquido, y después retirando
la muestra y rompiéndola en dos partes. La muestra se colo-
có después en un microscopio electrónico de exploración AMR
Modelo 1200, y se tomó una fotografía de la superficie de
15 la fractura, que indicó que el PBT estaba presente en un
retículo continuo, alveolado con el retículo continuo forma-
do por el copolímero de bloque.

Ejemplo Comparativo I

20 En el Ejemplo Comparativo I, un copolímero de blo-
que de estireno/butadieno no hidrogenado que tenía bloques
terminales de estireno de peso molecular 10.000 y un peso
molecular total de alrededor de 75.000, se mezcló con PBT
según el procedimiento del Ejemplo III. La mezcla contenía
25 40% de copolímero de bloque y 60% de PBT. No obstante, esta
mezcla no tuvo éxito, ya que el copolímero de bloque comen-
zó a degradarse y reticularse a las temperaturas requeridas
para mezclarse en estado fundido con el PBT.

1 En el Ejemplo V se prepararon diversas polimezclas
mezclando los polímeros en una extrusora Sterling de 3,125
cm que tenía una boquilla Kenics. La extrusora tenía una re-
lación L/D de 24:1 y un husillo de relación de compresión
5 de 3,8:1. En todas las mezclas, la resina termoplástica téc-
nica era una resina de poli(aril-sulfona) vendida con la
marca de fábrica de Polyethersulphone 200 y 300. Se emplea-
ron dos copolímeros de bloque diferentes con pesos molecula-
res diversos. Ambos copolímeros de bloque eran copolímeros
10 de bloque hidrogenados selectivamente de la presente inven-
ción que tenían una estructura S-EB-S. El copolímero de blo-
que I tenía pesos moleculares de bloques de 10.000-55.000-
-10.000, y el copolímero de bloque II tenía pesos molecula-
res de bloques de 29.000-116.000-29.000.

15 Las composiciones, las condiciones y los resulta-
dos de los ensayos se muestran a continuación en la Tabla
IV. En todos los casos, la polimezcla resultante tenía las
fases en retículo interpenetrantes deseadas establecidas
por los criterios antes descritos.

20

25

30

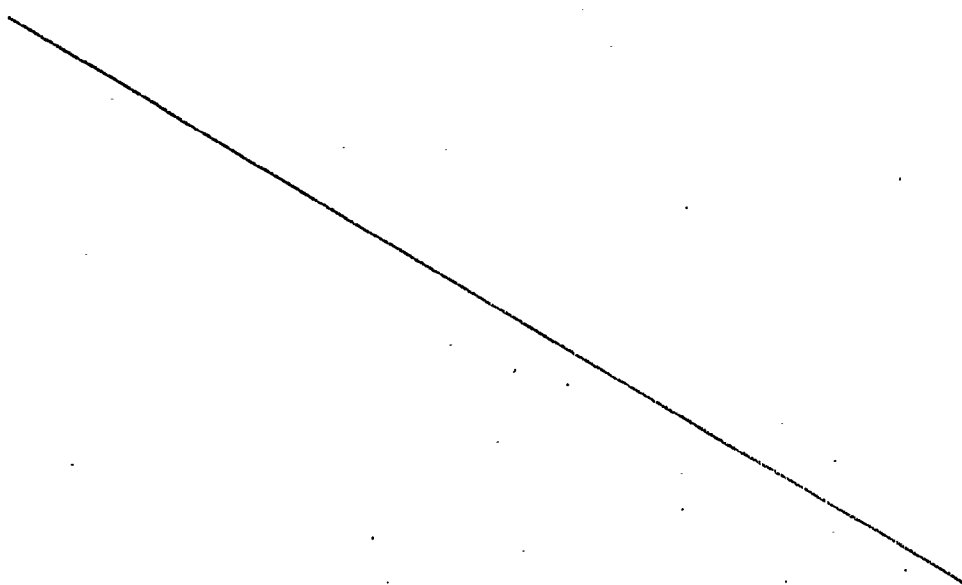


TABLA IV

Mezcla N.º	3	4	5	24	152
<u>Composición, partes en peso</u>					
Copolímero de bloque I				35,0	7,5
Copolímero de bloque II	50,0	75,0	75,0	15,0	17,5
Poli(éter sulfona) 300	50,0	25,0			
Poli(éter sulfona) 200			25,0	50,0	75,0
Temperatura de mezcla, °C	370	370	344	316	328
<u>Propiedades</u>					
Resistencia a la tracción en la rotura, kg/cm ²					
Normal	141	63	63	141	255
Paralela	149	67	69	155	318
Módulo al 100%, kg/cm ²					
Normal			~ 63		
Paralelo		204	~ 63		
Alargamiento en la rotura, %					
Normal	25	60	110	30	20
Paralelo	24	110	100	20	20
Dureza (Shore A)	91	86	88	95	97
<u>Propiedades a pequeña deformación</u>					
Módulo tangente (de Young) kg/cm ²					
Normal	2770	689	724	3195	5962
Paralelo	3888	865	1111	4900	7242

EJEMPLO VI

En el Ejemplo VI, las mezclas de polímeros del Ejemplo V se examinaron por medio de una técnica de extracción selectiva. En esta técnica, la mezcla de polímeros se somete a una extracción en Soxhlet durante 16 horas con tolueno caliente a reflujo. En el caso ideal, el tolueno caliente debe extraer el copolímero de bloque, pero no disolver la poli(éter-sulfona). La porción no extraída de la mezcla se pesa después de la extracción, y la pérdida de peso se compara con los valores esperados.

La técnica de extracción selectiva reveló la presencia de retículos interpenetrantes en todas las mezclas. Como se muestra en la Tabla V, la cantidad de material extraído por el tolueno es casi idéntica a los valores esperados, estando todos los valores claramente dentro del intervalo de precisión de la técnica. Esto indica que el copolímero de bloque era continuo, ya que aparentemente todo el copolímero de bloque era accesible al tolueno caliente. La poli(éter-sulfona) era continua, ya que no se desalojó ninguna partícula en la extracción, y la porción no extraída conservó su forma.

TABLA V

Mezcla nº	3	4	5	24	152
Tanto por ciento en peso de copolímero de bloque	50	75	75	50	25
Tanto por ciento en peso extraído por el tolueno	48,9	80,1	75,4	44,5	20,1

Como indicación adicional de las fases en retículo interpenetrantes, se examinaron fotomicrografías de la porción de las mezclas 5 y 24 que quedaba después de la ex-

1 tracción. Las muestras se fracturaron primero en estado con-
gelado colocándolas en nitrógeno líquido, y retirando des-
pués las muestras y rompiéndolas en dos partes. Después,
5 las muestras se colocaron en un microscopio electrónico de
exploración AMR Modelo 1200, y se tomó una fotografía de la
superficie de la fractura, que indicó que el termoplástico
de poli(éter-sulfona) en las mezclas 5 y 24 respectivamente
estaba presente en forma de un retículo continuo alveolado
10 con el retículo continuo formado por el copolímero de blo-
que.

EJEMPLO VII

En el Ejemplo VII se prepararon diversas polimez-
clas mezclando los polímeros en una extrusora Sterling de
3,125 cm que tenía una boquilla Kenics. La extrusora tenía
15 una relación L/D de 24:1 y un husillo de relación de compre-
sión 3,8:1. En todas las mezclas, el policarbonato era el
bien conocido policarbonato basado en Bisfenol A vendido
con la marca de fábrica de resina de policarbonato Merlon[®]
M-40. El copolímero de bloque era un copolímero de bloque
20 hidrogenado selectivamente de la presente invención, que te-
nía una estructura S-EB-S y pesos moleculares de bloques de
10.000-55.000-10.000.

Las composiciones, las condiciones y los resulta-
dos de los ensayos se presentan a continuación en la Tabla
25 VI. En todos los casos, la polimezcla resultante tenía las
fases en retículo interpenetrantes deseadas por los crite-
rios antes descritos.

		<u>TABLA VI</u>				
1		10	11	146	179	180
Mezcla nº						
<u>Composición,</u> <u>partes en peso</u>						
5						
Copolímero de bloque		50,0	75,0	25,0	15,0	30,0
Policarbonato		50,0	25,0	75,0	85,0	70,0
Temperatura de mezcla, °C		344	280	270	267	272
10						
<u>Propiedades</u>						
Resistencia a la tracción en la rotura, kg/cm ²						
Normal		264	199	364		
Paralela		246	195	470		
15						
Módulo al 100%, kg/cm ²						
Normal		~ 246				
Paralelo		~ 253		429		
Módulo al 300%, kg/cm ²						
Normal			~ 193			
20						
Paralelo						
Alargamiento en la rotura, %						
Normal		130	310	90		
Paralelo		~ 100	170	120		
25						
Dureza (Shore A)		95	91	97,5		
<u>Propiedades a pequeña deformación</u>						
Módulo tangente (de Young) kg/cm ²						
Normal		3832	1195	2503		
30						
Paralelo		4900	1617	2714		

EJEMPLO VIII

1 En el Ejemplo VIII se examinaron las mezclas de
polímero números 10, 11 y 146 del Ejemplo VII por medio de
una técnica de extracción selectiva. En esta técnica, la
5 mezcla de polímero se somete a una extracción en Soxhlet
durante 16 horas con tolueno caliente a reflujo. En el caso
ideal el tolueno caliente debe extraer el copolímero de blo
que pero no debe disolver el policarbonato. La porción no
extraída de la mezcla se pesa después de la extracción y la
10 pérdida de peso se compara con los valores esperados.

La técnica de extracción selectiva reveló la pre-
sencia de retículos interpenetrante en las tres mezclas. En
la mezcla 10, el tolueno extrajo el 53,5% en peso, siendo
el valor esperado de 50%, claramente dentro de la precisión
15 de la técnica. Esto indica que el copolímero de bloque era
continuo, ya que aparentemente todo el copolímero de bloque
era accesible al tolueno caliente. El policarbonato era con-
tinuo, ya que ninguna partícula fué desalojada en la extrac-
ción, y la porción no extraída conservaba su forma. Igual-
20 mente, el tolueno caliente extrajo 77,1% en la mezcla 11,
frente a un valor esperado de 75%, y el 26,1% en la mezcla
146, siendo el valor esperado de 25%.

Como indicación adicional de las fases en retícu-
lo interpenetrantes continuas, se examinaron fotomicrogra-
25 fías de la porción de las mezclas 10 y 11 que quedaban des-
pués de la extracción. Las muestras se fracturaron primero
en estado congelado colocándolas en nitrógeno líquido, y re-
tirando después las muestras y rompiéndolas en dos partes.
Después, las muestras se colocaron en un microscopio electró-
nico de exploración AMR Modelo 1200, y se tomó una fotogra-
30

1 fía de la superficie de fractura, que indicó que el policar-
bonato en las mezclas 10 y 11 respectivamente estaba presen-
te en un retículo continuo alveolado con el retículo conti-
nuo formado por el copolímero de bloque.

5 EJEMPLO IX

En el Ejemplo IX se prepararon diversas polimez-
clas mezclando los polímeros en una extrusora Sterling de
3,125 cm que tenía una boquilla Kenics. La extrusora tiene
10 una relación L/D de 24:1 y un husillo de relación de compre-
sión 3,8:1. Las resinas técnicas empleadas eran resinas de
acetal DELRIN[®], calidades 100 y 500. El DELRIN[®] 100 es una
resina de acetal de calidad general, y el DELRIN[®] 500 es
una resina de acetal de calidad de extrusión con un peso mo-
15 lecular más alto. El copolímero de bloque empleado era un
copolímero de bloque hidrogenado selectivamente de la pre-
sente invención, que tenía una estructura S-EB-S y pesos mo-
leculares de bloques de 7.500-38.000-7.500. El aceite emplea-
do era Tufflo 6056, un aceite extendedor para caucho. En to-
20 das las mezclas que contenían un componente de aceite, el
copolímero de bloque y el aceite se mezclaron previamente
antes de la adición de la resina de acetal.

Las composiciones, las condiciones y los resulta-
dos de los ensayos se muestran a continuación en la Tabla
25 VII. En todos los casos, la polimezcla resultante tenía las
fases en retículo interpenetrantes deseadas establecidas
por los criterios antes descritos.

TABLA VII

Mezcla Nº	22	25	26	40	153	172	173
<u>Composición, partes en peso</u>							
5 Copolímero de bloque	47,5	62,5	41,6	71,5	21,8	13,0	26,1
Aceite	2,5	12,5	8,4	3,5	3,2	2,0	3,9
DELFIN 100	50,0			25,0			
DELFIN 500		25,0	50,0		75,0	85,0	70,0
10 Temperatura de mezcla, °C	~ 238	216	221	256	218	219	219
<u>Propiedades</u>							
Resistencia a la tracción en la rotura, kg/cm ²							
Normal	136	60	122		335		
15 Paralela	177	82	165		362		
Alargamiento en la rotura, %							
Normal	25	260	40		20		
Paralelo	45	170	35		30		
20 Dureza (Shore A)	94	87	96	91	97,5		
<u>Propiedades a pequeña deformación</u>							
Módulo tangente (de Young) kg/cm ²							
25 Normal	2770		2699,7	893	7452		
Paralelo	4317		4472	1364	7593		

EJEMPLO X

En el Ejemplo X se examinaron las mezclas de polímero del Ejemplo IX por medio de una técnica de extracción selectiva. En esta técnica, la mezcla de polímero se somete a una extracción con Soxhlet durante 16 horas con tolueno caliente a reflujo. En el caso ideal, el tolueno caliente debería extraer el copolímero de bloque pero no debería disolver la resina de acetal. La porción no extraída de la mezcla se pesa después de la extracción, y la pérdida de peso se compara con los valores esperados.

La técnica de extracción selectiva reveló la presencia de retículos interpenetrantes en todas las mezclas. Como se muestra más adelante en la Tabla VIII, la cantidad de material extraído por el tolueno es casi idéntica a los valores esperados, estando todos ellos dentro del intervalo de precisión de las técnicas. Esto indica que el copolímero de bloque era continuo, ya que aparentemente todo él era accesible al tolueno caliente. La resina de acetal era continua ya que ninguna partícula fué desalojada en la extracción, y la porción no extraída conservaba su forma.

TABLA VIII

Mezcla N ^o	22	25	26	40	153
Tanto por ciento en peso de copolímero de bloque más aceite	50	75	50	75	25
Tanto por ciento en peso extraído por el tolueno	48,5	74,2	50,2	74,9	21,2

Como indicación adicional de las fases en retículos interpenetrantes continuos, se examinaron fotomicrografías de las porciones de las mezclas 22 y 26 que quedaban

1 después de la extracción. Primero, las muestras se fractu-
raron en estado congelado colocándolas en nitrógeno líqui-
do, y después se retiraron y se rompieron en dos partes.
Las muestras se colocaron después en un microscopio electró-
5 nico de exploración AMR Modelo 1200, y se tomó una fotogra-
fía de la superficie de fractura, que indicó que el termo-
plástico de acetal en las mezclas 22 y 26 respectivamente
estaba presente en un retículo continuo alveolado con el
retículo continuo formado por el copolímero de bloque.

10 EJEMPLO XI

En el Ejemplo XI se prepararon diversas polímez-
clas mezclando los polímeros en una extrusora Sterling de
3,125 cm que tenía una boquilla Kenics. La extrusora tenía
15 una relación L/D de 24:1 y un husillo de relación de compre-
sión 3,8:1. En todas las mezclas, la resina termoplástica
técnica era un poliuretano termoplástico vendido con la mar-
ca de fábrica poliuretano PELLETTHANE[®] 2102-80 que tenía un
punto de fusión cristalina aparente de 165°C. El copolímero
20 de bloque empleado era un copolímero de bloque hidrogenado
selectivamente de la presente invención que tenía una es-
tructura S-EB-S, y pesos moleculares de los bloques de 7.500-
-38.000-7.500. El aceite empleado era aceite extendedor de
caucho Tufflo 6056. En todas las mezclas, el copolímero de
25 bloque y el aceite se mezclaron previamente antes de la adi-
ción del poliuretano.

Las composiciones, condiciones y los resultados de
los ensayos se muestran a continuación en la Tabla IX. En to-
dos los casos, la polímezcla resultante tenía las fases en
30 retículos interpenetrantes deseadas establecidas por los cri-

1 terios antes descritos.

TABLA IX

	Mezcla Nº	35	36	37	38	150
5	<u>Composición, partes en peso</u>					
	Copolímero de bloque	37,5	57,6	35,6	53,5	19,2
	Aceite	12,5	17,4	14,4	21,5	5,8
	Poliuretano	50,0	25,0	50,0	25,0	25,0
10	Temperatura de mezcla, (°C)	225	220	233	225	224
	<u>Propiedades</u>					
	Resistencia a la tracción en la rotura, kg/cm ²					
	Normal	165	103	109	68	266
15	Paralela	201	127	117	77	174
	Módulo al 300%, kg/cm ²					
	Normal	56	37	51	33	74
	Paralelo	66	52	62	45	68
20	Alargamiento en la rotura, %					
	Normal	530	510	510	500	500
	Paralelo	515	500	485	520	450
	Dureza (Shore A)	70	67	71	64	78
	<u>Propiedades a pequeña deformación</u>					
25	Módulo tangente (de Young) kg/cm ²					
	Normal	130	89	91	74	141
	Paralelo	213	157	142	207	149

30

EJEMPLO XII

En el Ejemplo XII se examinaron las mezclas de polímeros del Ejemplo XI por medio de una técnica de extracción selectiva. En esta técnica, la mezcla de polímero se somete a una extracción en Soxhlet durante 16 horas con tolueno caliente a reflujo. En el caso ideal, el tolueno caliente extraería el copolímero de bloque, pero no disolvería el poliuretano. La porción no extraída de la mezcla se pesa después de la extracción, y la pérdida de peso se compara con los valores esperados.

La técnica de extracción selectiva reveló la presencia de retículos interpenetrantes en todas las mezclas. Como se muestra más adelante en la Tabla X, la proporción de material extraído por el tolueno es casi idéntica a los valores esperados, estando todos los valores dentro del intervalo de precisión de la técnica. Esto indica que el copolímero de bloque era continuo, ya que aparentemente todo él era accesible al tolueno caliente. El poliuretano era continuo, ya que ninguna partícula fue desalojada en la extracción, y la porción no extraída conservaba su forma.

TABLA X

Mezcla Nº	35	36	37	38	150
Tanto por ciento en peso de copolímero de bloque más aceite	50	75	50	75	25
Tanto por ciento en peso extraído por el tolueno	45,3	76,8	48,2	73,6	25,8

Como indicación adicional de las fases en retículo interpenetrante continuas, se examinaron fotomicrografías de la porción de las mezclas 36 y 38 que quedaba después de la

1 extracción. Las muestras se fracturaron primero en estado
congelado colocándolas en nitrógeno líquido, y retirando des-
pués las muestras y rompiéndolas en dos partes. Después, las
muestras se colocaron en un Microscopio electrónico de explo-
5 ración AMR Modelo 1200, y se tomó una fotografía de la su-
perficie de fractura, que indicó que el termoplástico de po-
liuretano en las mezclas 36 y 38, respectivamente, estaba
presente en un retículo continuo alveolado con el retículo
continuo formado por el copolímero de bloque.

10

EJEMPLO XIII

15

En el Ejemplo XIII se prepararon diversas polímez-
clas mezclando los polímeros en una extrusora Sterling de
3,125 cm que tenía una boquilla Kenics. La extrusora tenía
una relación L/D de 24:1 y un husillo de relación de compre-
sión 3,8:1. Se emplearon los polímeros siguientes:

20

Copolímero de Bloque I - un copolímero de bloque
hidrogenado selectivamente de la presente in-
vención que tenía una estructura S-EB-S y pesos
moleculares de bloques de 10.000-55.000-10.000.

25

Copolímero de bloque II - similar al copolímero
de bloque I, pero los pesos moleculares de los
bloques eran 29.000-116.000-29.000.

Copolímero de bloque III - similar al copolímero
de bloque I, pero los pesos moleculares de los
bloques eran 7.500-38.000-7.500.

PVDF - poli(difluoruro de vinilideno) conocido con
la marca de fábrica de KYNAR[®] 460.

30

FEP - poli(tetrafluoroetileno) conocido con la mar-
ca de fábrica de TEFLON[®] FEP1.

1 ETCOTFE - copolímero de etileno y tetrafluoroeti-
leno conocido con la marca de fábrica de
TEFZEL 200.

5 El aceite empleado era aceite extendedor de cau-
cho Tufflo 6056. En todas las mezclas que contenían un com-
ponente de aceite, el copolímero de bloque y el aceite se
mezclaron previamente antes de la adición del termoplástico
técnico.

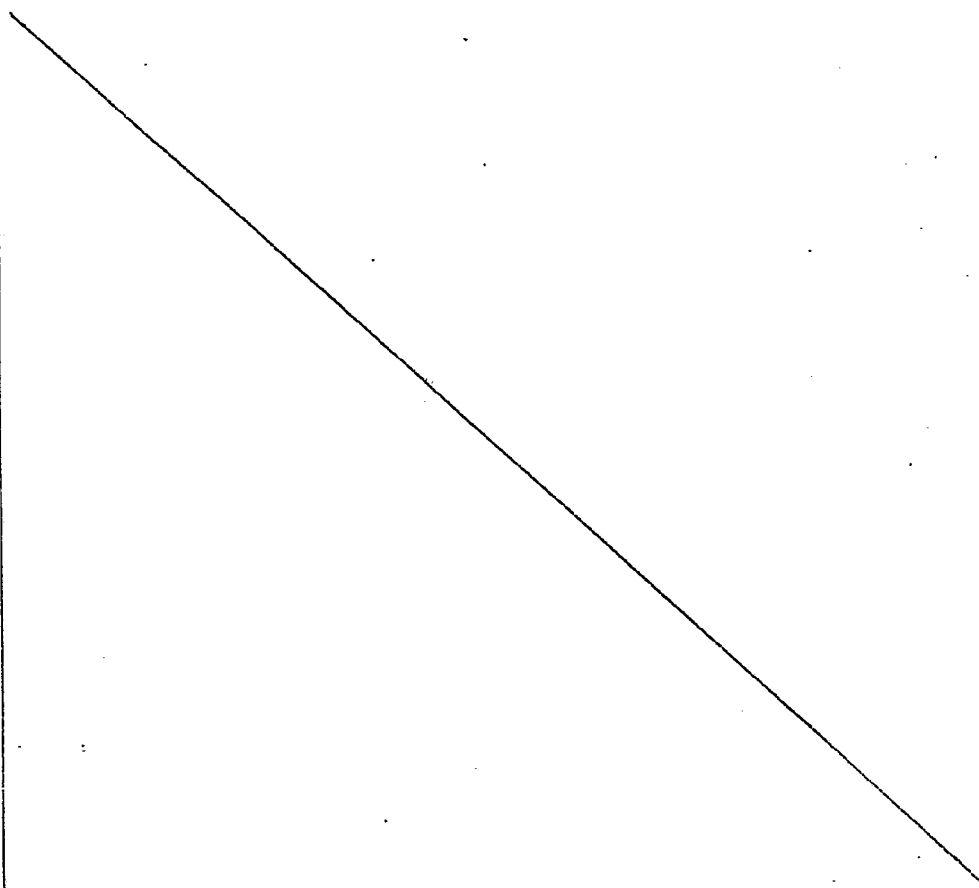
10 Las composiciones, condiciones y los resultados
de ensayos se presentan a continuación en la Tabla XI. En
todas las mezclas, con la posible excepción de la mezcla
8, la polimezcla resultante tenía las fases en retículo in-
terpenetrante deseado establecidas por los criterios antes
descritos.

15

20

25

30



60 25 8 9 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000

TABLA XI

Mezcla Nº	1	2	8	9	27	28	31	32	151	167	168	13-3	13-4
Composición, partes en peso													
Copolímero de blo que I			75,0	50,0					7,5	4,5	9,0	15,0	22,5
Copolímero de blo que II							25,0	37,5	17,5	10,5	21,0	35,0	52,5
Copolímero de blo que III	50,0	75,0			71,5	47,5	25,0	37,5					
Aceite					3,5	2,5							
PVDF	50,0	25,0			25,0	50,0							
PEP				25,0	50,0								
ETCOTFE							50,0	25,0	75,0	85,0	70,0	50,0	25,0
Temperatura de mezcla (°C)	276	267	320	320	485	485			326	314	324	350	
Propiedades													
Resistencia a la tracción en la rotura, kg/cm ²	62	177	155	54	232	52	79	155	110			70	63
Normal													
Paralelo	65	164	165	53	211	58	91	109	206			76	51

TABLA XI (Continuación)

Mezcla №	1	2	8	9	27	28	31	32	151	167	168	13-3	13-4	
Módulo al 100%, kg/cm ²														
Normal					40							~ 63		
Paralelo					44							~ 63		
Módulo al 300%, kg/cm ²														
Normal		~ 56	~ 21	~ 18	56			56					~ 42	
Paralelo		~ 67	~ 42	~ 28	63			72					~ 49	
Alargamiento en la rotura, %														
Normal	30	500	620	480	560	20	160	660	20			160	640	
Paralelo	20	480	620	580	540	20	115	650	20			107	500	
Dureza (Shore A)	93	83	70	74	85	91	88	79	95,5			90	79	
<u>Propiedades a pequeña deformación</u>														
Módulo tangente (de Young) kg/cm ²														
Normal	1575	408	151	246	273	724	1406	239	2981			1019	234	
Paralelo	1793	773	534	387	809	1216	1659	394	4640			1814	342	
														17067

Hoja núm. 56

EJEMPLO XIV

En el Ejemplo XIV se examinaron muchas de las mezclas de polímeros del Ejemplo XIII, por medio de una técnica de extracción selectiva. En esta técnica, la mezcla de polímeros se somete a una extracción en Soxhlet durante 16 horas con tolueno caliente a reflujo. En el caso ideal, el tolueno caliente debe extraer el copolímero de bloque, pero no debe disolver el termoplástico fluorado. La porción no extraída de la mezcla se pesa después de la extracción y la pérdida de peso se compara con los valores esperados.

La técnica de extracción selectiva reveló la presencia de retículos interpenetrantes en todas las mezclas, con la posible excepción de la mezcla número 8. Por alguna razón desconocida, la estructura de la mezcla 8 se disgregó después de la extracción. Sin embargo, en todas las demás muestras que se indican más adelante en la Tabla XII, la cantidad de material extraído por el tolueno es casi idéntica a los valores esperados, estando todos ellos dentro del margen de precisión de la técnica. Esto indica que el copolímero de bloque era continuo, ya que aparentemente todo el copolímero de bloque era accesible al tolueno caliente. El termoplástico fluorado era continuo, ya que ninguna partícula fué despojada en la extracción, y la porción no extraída conservaba su forma.

25

30

TABLA XII

<u>Mezcla Nº</u>	<u>Tanto por ciento en peso de copolímero de bloque más aceite</u>	<u>Tanto por ciento en peso extraído por el tolueno</u>
1	50	49,6
2	75	78,2
8	75	-
9	50	50,1
27	75	78,0
28	50	50,4
31	50	50,6
32	75	75,4
151	25	18,4
13-3	50	49,4
13-4	75	74,0

Como indicación adicional de las fases en retículo interpenetrante continuo, se examinaron fotomicrografías de la porción de las mezclas 13-3 y 32 que quedaba después de la extracción. Las muestras se fracturaron primero en estado congelado colocándolas en nitrógeno líquido, y retirándolas después y rompiéndolas en dos partes. Después, las muestras se colocaron en un Microscopio Electrónico de exploración AMR Modelo 1200, y se tomó una fotografía de la superficie de fractura, que indicó que el termoplástico fluorado en las mezclas 13-3 y 32, respectivamente, estaba presente en un retículo continuo alveolado con el retículo continuo formado por el copolímero de bloque.

EJEMPLO XV

En el Ejemplo XV, se prepararon diversas polimezclas

1 mezclando los polímeros en una extrusora Sterling de 3,125
cm que tenía una boquilla Kenics. La extrusora tenía una re-
lación L/D de 24:1 y una relación de compresión en el husi-
llo de 3,8:1. En todas las mezclas, la resina termoplástica
5 técnica era un copolímero de acrilonitriloestireno conocido
con la marca de fábrica de resina BAREX [®] 210, que tenía
un contenido de nitrilo de más de 65%. El copolímero de blo-
que empleado era un copolímero de bloque hidrogenado selec-
tivamente de la presente invención, que tenía una estructu-
10 ra S-EB-S y pesos moleculares de los bloques de 7.500-38.000-
-7.500.

Las composiciones, condiciones y los resultados
de los ensayos se presentan a continuación en la Tabla XIII.
En todos los casos, la polimezcla resultante tenía las fa-
15 ses en retículo interpenetrante deseado establecidas por los
criterios antes descritos.

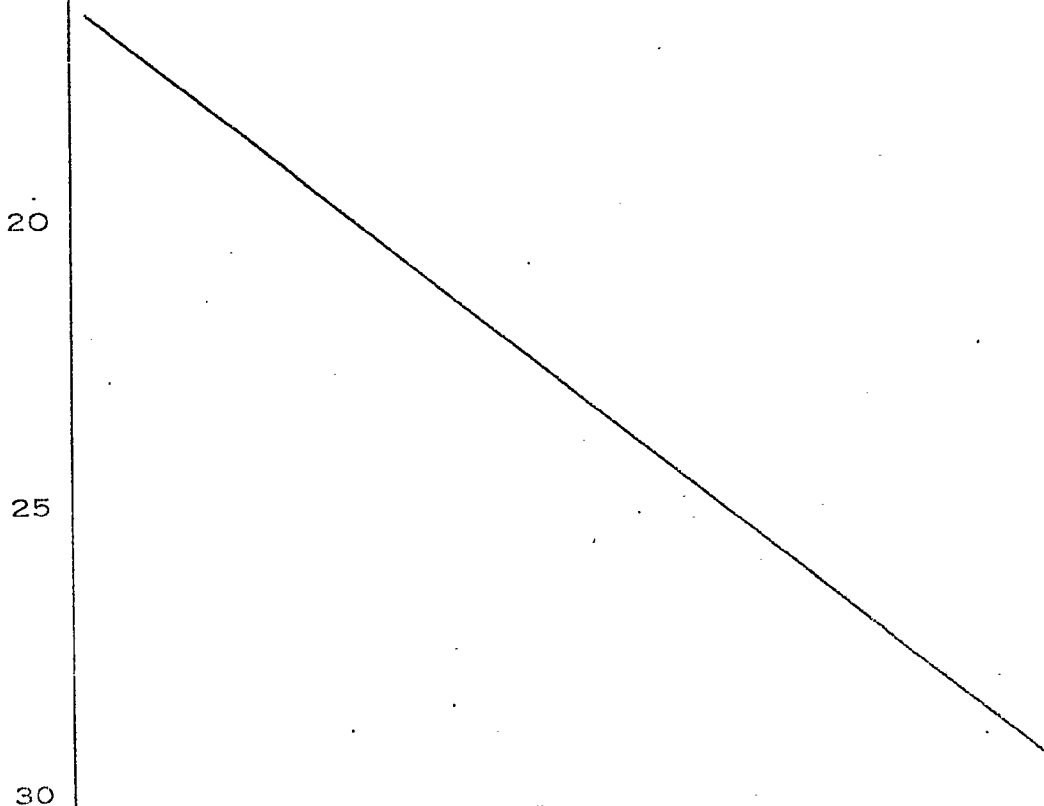


TABLA XIII

	Mezcla N.º	141	142	143	154	155
	<u>Composición, partes en peso</u>					
5	Copolímero de bloque	66,7	75,0	25,0	15,0	30,0
	PANS	33,3	25,0	75,0	85,0	70,0
	Temperatura de mezcla, °C	230	230	230	240	234
	<u>Propiedades</u>					
10	Resistencia a la tracción en la rotura, kg/cm ²					
	Normal	178	90	313		
	Paralela	183	84	316		
	Módulo al 100%, kg/cm ²					
	Normal		74			
15	Paralelo		-			
	Módulo al 300%, kg/cm ²					
	Normal		81			
	Paralelo		-			
20	Alargamiento en la rotura, %					
	Normal	20	380	20		
	Paralelo	20	60	20		
	Dureza (Shore A)	94	91	97		
25	<u>Propiedades a pequeña deformación</u>					
	Módulo tangente (de Young) kg/cm ²					
	Normal	3195	1280	1554		
30	Paralelo	5681	1962	8950		

EJEMPLO XVI

En el Ejemplo XVI se examinaron tres de las mezclas de polímeros del Ejemplo XV por medio de una técnica de extracción selectiva. En esta técnica, la mezcla de polímero se somete a una extracción en Soxhlet durante 16 horas con tolueno caliente a reflujo. En el caso ideal, el tolueno caliente debe extraer el copolímero de bloque, pero no debe disolver la resina de nitrilo. La porción no extraída de la mezcla se pesa después de la extracción, y la pérdida de peso se compara con los valores esperados.

La técnica de extracción selectiva reveló la presencia de retículos interpenetrantes en todas las mezclas. Como se muestra a continuación en la Tabla XIV, la cantidad de material extraído por el tolueno es casi idéntica a los valores esperados, estando todos ellos dentro del margen de precisión de la técnica. Esto indica que el copolímero de bloque era continuo, ya que aparentemente todo el copolímero de bloque era accesible para el tolueno caliente. La resina de acetal era continua, ya que ninguna partícula fué desalojada en la extracción, y la porción no extraída conservaba su forma.

TABLA XIV

Mezcla	141	142	143
Tanto por ciento en peso de copolímero de bloque	50	75	25
Tanto por ciento en peso extraído por el tolueno	47,0	73,7	20,8

- REIVINDICACIONES -

1
5 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:

10 1ª.- Un procedimiento para la preparación de un retículo interpenetrante de polímeros, caracterizado porque:
15 (a) de 5 a 95 partes en peso de un copolímero de bloque parcialmente hidrogenado, que comprende al menos dos bloques A de polímero terminales de un monoalquénil-areno que tiene un peso molecular medio de desde 5.000 a 125.000, y al menos un bloque B de polímero intermedio de un dieno conjugado que tiene un peso molecular medio de desde 10.000 a
20 300.000, en el que los bloques A de polímero terminales constituyen desde el 8 al 55% en peso del copolímero de bloque, y no más del 25% de los dobles enlaces de areno de los bloques A de polímero y al menos el 80% de los dobles enlaces alifáticos de los bloques B de polímero se han reducido por hidrogenación, se mezclan, a una temperatura de tratamiento
25 T_p de entre 150°C y 400°C, con (b) de 95 a 5 partes en peso de una resina termoplástica técnica que tiene un punto de fusión cristalina aparente de entre 120°C y 300°C, y una viscosidad, a una temperatura T_p y una velocidad de cizalla de 100 seg^{-1} , de entre η menos 2.000 poises y η más 3.000 poises, siendo η la viscosidad del copolímero de bloque parcialmente hidrogenado a una temperatura T_p y una velocidad de cizalla de 100 seg^{-1} .

30 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,

1 caracterizado porque los polímeros se mezclan a una temperatura de tratamiento T_p de entre 280°C y 290°C .

5 3^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1^a ó 2^a, caracterizado porque los polímeros se disuelven en un disolvente común para ambos, y se coagulan mezclándolos con un disolvente en el que ninguno de los polímeros es soluble.

10 4^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1^a ó 2^a, caracterizado porque los dos polímeros se mezclan en forma de masas fundidas o nódulos y/o polvo en un dispositivo que proporciona cizalla.

15 5^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque se usa un copolímero de bloque en el que los bloques A de polímero tienen pesos moleculares de desde 10.000 a 50.000, y los bloques B de polímero tienen pesos moleculares de desde 30.000 a 150.000.

20 6^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque se usa un copolímero de bloque en el que los bloques de polímero A terminales constituyen del 10 al 30% del peso del copolímero de bloque.

25 7^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque se usa una resina termoplástica técnica que tiene una viscosidad, a una temperatura T_p de entre 150°C y 400°C y una velocidad de cizalla de 100 seg^{-1} , de entre η' menos 600 poises y η' más 1.400 poises, siendo η' la viscosidad de una composición de copolímero de bloque mezclado.

30 8^a.- Un procedimiento según cualquiera de las rei

1 vindicaciones 1ª a 6ª, en el que la relación de viscosidad
de la viscosidad del copolímero de bloque dividida por la
viscosidad de la resina termoplástica técnica está entre
0,2 y 4,0 a una temperatura T_p y una velocidad de cizalla
5 de 100 seg^{-1} .

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª,
en el que la relación de viscosidad está entre 0,8 y 1,2.

10 10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que el copolímero de bloque
y la resina termoplástica técnica se usan en una cantidad
de desde 40 a 70 partes en peso y desde 60 a 30 partes en
peso, respectivamente.

15 11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que, como resina termoplás-
tica técnica, se usa un homopolímero de 4-metil-1-penteno.

12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que, como resina termoplás-
tica técnica, se usa un copolímero de 4-metil-1-penteno y
una alfa-olefina.

20 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación
12ª, en el que la alfa-olefina tiene de 4 a 18 átomos de
carbono.

25 14ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones
12ª ó 13ª, en el que el copolímero tiene de 0,5 a 30% en pe-
so de una alfa-olefina lineal.

15ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que, como resina termoplás-
tica técnica, se usa un poliéster.

30 16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª,
en el que, como resina termoplástica técnica, se usa poli-

129

(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno) ó poli(tereftalato de butileno).

17ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª, en el que, como resina termoplástica técnica, se usa un éster celulósico.

18ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª, en el que, como resina termoplástica técnica, se usa un homopolímero de pivalolactona.

19ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª, en el que, como resina termoplástica técnica, se usa un copolímero de pivalolactona con no más de 50 moles por ciento de otra beta-propiolactona.

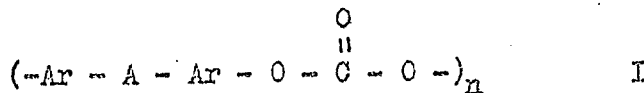
20ª.- Un procedimiento según la reivindicación 19ª, en el que, como resina termoplástica técnica, se usa un copolímero de pivalolactona con no más de 10 moles por ciento de otra beta-propiolactona.

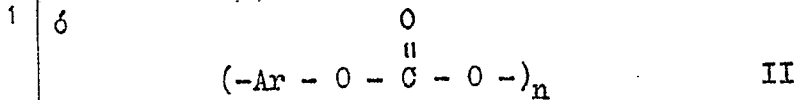
21ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª, en el que, como resina termoplástica técnica, se usa una policaprolactona.

22ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que, como resina termoplástica técnica, se usa un poli(aril-poliéter).

23ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que, como resina termoplástica técnica, se usa una polisulfona aromática.

24ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que, como resina termoplástica técnica, se usa un policarbonato que tiene la fórmula general





5 donde Ar representa un grupo fenileno o un grupo fenileno sustituido por alcoholilo, alcoxi, halógeno o nitro, A representa un enlace carbono-carbono o un grupo alcoholideno, cicloalcoholideno, alcoholileno, cicloalcoholileno, azo, imino, azufre, oxígeno o sulfóxido, y n es al menos dos.

10 25ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que, como resina termoplástica técnica, se usa un homopolímero de poliactal.

26ª.- Un procedimiento según la reivindicación 25ª, en el que, como resina termoplástica técnica, se usa un homopolímero de formaldehído o trioxano.

15 27ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que, como resina termoplástica técnica, se usa un copolímero de poliactal.

20 28ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que, como resina termoplástica técnica, se usa un poliuretano termoplástico.

29ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que, como resina termoplástica técnica, se usa un polímero termoplástico halogenado.

25 30ª.- Un procedimiento según la reivindicación 29ª, en el que el polímero termoplástico halogenado es un polímero o copolímero derivado de tetrafluoroetileno, cloro trifluoroetileno, bromotrifluoroetileno, fluoruro de vinilideno y cloruro de vinilideno.

30 31ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que, como resina termoplástica

1 tica técnica, se usa una resina de nitrilo que tiene un con-
tenido de mononitrilo alfa,beta-olefinicamente insaturado
de más de 50% en peso.

5 32ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 31ª, en el que, como resina termoplás-
tica técnica, se usa una mezcla de diversas resinas termo-
plásticas técnicas.

10 33ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 32ª, caracterizado porque la resina
termoplástica técnica se mezcla primero con un modificador
de viscosidad antes de mezclar la mezcla resultante con el
copolímero de bloque.

15 34ª.- Un procedimiento según la reivindicación
33ª, caracterizado porque, como modificador de viscosidad,
se usa óxido de poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno), o una mez-
cla de óxido de poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno) con poliesti-
reno.

20 35ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones
33ª ó 34ª, en el que el modificador de viscosidad se usa en
una cantidad de desde 0 a 100 partes en peso por 100 partes
en peso de resina termoplástica técnica.

25 36ª.- Un procedimiento según la reivindicación
35ª, en el que el modificador de viscosidad se usa en una
cantidad de desde 10 a 50 partes en peso por 100 partes de
resina termoplástica técnica.

30 37ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicaciones 1ª a 36ª, caracterizado porque además se usa
un aceite extendedor en una cantidad de no más de 50 partes
en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloque.

38ª.- Un procedimiento según la reivindicación

1 37ª, caracterizado porque el aceite extendedor se usa en una cantidad de desde 5 a 30 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloque.

5 39ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 38ª, caracterizado porque se usa una poli-alfa olefina como resina adicional, en una cantidad de no más de 100 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloque.

10 40ª.- Un procedimiento según la reivindicación 39ª, caracterizado porque la resina adicional se usa en una cantidad de desde 5 a 25 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloque.

15 41ª.- Un procedimiento para la preparación de un retículo interpenetrante de polímeros.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de sesenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 JUN 1977

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Feder.