

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

ES

| | |
|----|------------------------------|
| 11 | NUMERO |
| 21 | 469383 |
| 22 | FECHA DE INVENCIÓN 3-5-78 |

A1

| | | | | | |
|----|--------------|----|--------|----|--------|
| 30 | PRIORIDADES: | 32 | FECHA | 33 | PAIS |
| 31 | NUMERO | | | | |
| | 794.164 | | 5-5-77 | | EE.UU. |

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

| | |
|----|--|
| 54 | TITULO DE LA INVENCION |
| | "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION QUE CON TIENE UN COPOLIMERO DE BLOQUES PARCIALMENTE HIDROGENADO", |

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

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

| | |
|----|------------------------------------|
| 72 | INVENTOR (ES) |
| | William Peter GERGEN y Sol DAVISON |

| | |
|----|--------------|
| 73 | TITULAR (ES) |
| | |

| | | |
|----|----------------------------------|--------------|
| 74 | REPRESENTANTE | (P.- 68.595) |
| | DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ | |

lfg

POOR QUALITY

1 Esta invención se refiere a una composición que
contiene un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado
que comprende al menos dos bloques A de polímero termina-
les de un monoalquénil-areno que tiene un peso molecular
5 medio de desde 5.000 a 125.000, y al menos un bloque B de
polímero intermedio de un dieno conjugado que tiene un pe-
so molecular medio de desde 10.000 a 300.000, en el que
los bloques A de polímero terminales constituyen de 8 a
10 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.

 Las resinas termoplásticas para ingeniería son
un grupo de polímeros que tienen un equilibrio de propie-
15 dades que comprenden resistencia mecánica, rigidez, resis-
tencia al impacto y estabilidad dimensional a largo plazo
que las hacen útiles como materiales estructurales. Las
resinas termoplásticas para ingeniería son especialmente
atractivas como sustitutos de los metales, por la reduc-
20 ción de peso que puede conseguirse frecuentemente, por
ejemplo en aplicaciones para automoción.

 Para una aplicación particular, una sólo resina
termoplástica puede no ofrecer la combinación de propieda-
des deseada y, por lo tanto, son interesantes los medios
de corregir esta deficiencia. Un modo particularmente
25 atractivo es mezclar dos o más polímeros (que individual-
mente tienen las propiedades buscadas) para dar un mate-
rial con la combinación deseada de propiedades. Esta so-
lución ha tenido éxito en casos limitados, por ejemplo en
30 la mejora de la resistencia al impacto de resinas termo-

1 plásticas, por ej. poliestireno, polipropileno y poli(clo-
ruro de vinilo), usando procedimientos especiales de mez-
clado o aditivos con este fin. En general, sin embargo,
5 la mezcla de resinas termoplásticas no ha sido un modo ade-
cuado de permitir combinar, en un sólo material, las ca-
racterísticas individuales deseables de dos o más políme-
ros. Por el contrario, se ha encontrado frecuentemente
que tal mezcla da como resultado la combinación de las peo-
res características de cada uno de ellos, obteniéndose un
10 material de propiedades tan deficientes que no es de valor
práctico ni comercial. Las razones de este fallo están
bastante bien comprendidas, y se deben en parte al hecho
de que según la termodinámica la mayor parte de las combi-
naciones de pares de polímeros no son miscibles, aunque se
15 conocen varias excepciones notables. Lo que es más impor-
tante, la mayoría de los polímeros se adhieren deficiente-
mente unos con otros. Como resultado, las superficies de
contacto entre dominios de los componentes (a causa de su
inmiscibilidad) representan áreas de intensa debilidad en
20 las mezclas, y, por lo tanto, proporcionan defectos y grie-
tas naturales que dan como resultado un fácil fallo mecá-
nico. Por ello, se dice que la mayoría de los pares de
polímeros son "incompatibles". En algunos casos la expre-
sión compatibilidad se usa como sinónimo de miscibilidad,
25 pero compatibilidad se usa aquí en un sentido más general
que describe la capacidad de combinarse dos polímeros uno
con otro para lograr resultados beneficiosos, y puede o
no implicar una miscibilidad.

Un método que puede usarse para evitar este pro-
30 blema en las mezclas de polímeros es "compatibilizar" los

1 dos polímeros mezclando con ellos un tercer componente,
denominado frecuentemente "agente compatibilizante", que
tiene una naturaleza de doble solubilidad para los dos po-
limeros a mezclar. Se obtienen ejemplos de este tercer
5 componente en los copolímeros de bloque o de injerto. Co-
mo resultado de esta característica, este agente se sitúa
en la superficie de contacto entre componentes, y aumenta
notablemente la adhesión de interfase y por lo tanto aumen-
ta la estabilidad frente a la separación en fases brutas.

10 La invención cubre un medio de estabilizar mez-
clas de multipolímeros que es independiente del procedi-
miento de compatibilización de la técnica anterior, y no
se limita a la necesidad de unas características restric-
tivas de doble solubilidad. Los materiales usados con es-
15 te fin son copolímeros de bloques especiales capaces de
una autorreticulación térmicamente reversible. Su acción
en la presente invención no es la imaginada por el concep-
to usual de compatibilización, como demuestra la capacidad
general de estos materiales para comportarse de modo simi-
20 lar para una amplia gama de componentes de mezcla que no
se adaptan a los requerimientos de solubilidad del concep-
to anterior.

Ahora, la invención proporciona una composición
que contiene un copolímero de bloques parcialmente hidro-
25 genado que comprende al menos dos bloques A de polímero
terminales de un monoalquénil-areno que tiene un peso mo-
lecular promedio 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 promedio de desde 10.000 a 300.000.
30 en la que los bloques terminales A de polímero constituyen

1 de 8 a 55% en peso del copolímero de bloque, y no más del
25% de los dobles enlaces de areno de los bloques de polí-
mero A y al menos el 80% de los dobles enlaces alifáticos
de los bloques de polímero B se han reducido por hidroge-
5 nación, composición que se caracteriza porque comprende:
(a) de 4 a 40 partes en peso del copolímero de bloque par-
cialmente hidrogenado;
(b) un poliéster termoplástico que tiene una estructura ge-
neralmente cristalina y un punto de fusión superior a
10 120°C, y
(c) de 5 a 48 partes en peso de al menos una resina termo-
plástica para ingeniería distinta seleccionada del gru-
po que consta de poliamidas, poliolefinas, poli(aril-
-éteres), poli(aril-sulfonas), policarbonatos, resinas
15 de acetal, poliuretanos termoplásticos, termoplásticos
halogenados, y resinas de nitrilo,
en la que la relación en peso del poliéster a la resina
termoplástica para ingeniería distinta es mayor que 1:1,
para formar una polimezcla en la que al menos dos de los
20 polímeros forman entre sí retículos entrelazados continuos
al menos parciales.

El copolímero de bloques de la invención actúa
eficazmente como estabilizante mecánico o estructural que
entrelaza los varios retículos de la estructura del polí-
mero e impide la posterior separación de los polímeros du-
rante su tratamiento y uso posterior. Como se define de
25 modo más completo más adelante, la estructura resultante
de la polimezcla (notación abreviada de "mezcla de políme-
ros") es la de al menos dos retículos entrelazados conti-
nuos parciales. Esta estructura entrelazada da como resul-
30

1 tado una polimezcla dimensionalmente estable que no se
desestratifica por extrusión y uso posterior.

5 Para producir mezclas estables es necesario que
al menos dos de los polímeros tengan retículos continuos
al menos parciales que se entrelazan entre sí. Preferi-
blemente, el copolímero de bloques y al menos otro polí-
mero tienen estructuras parciales de retículos entrelaza-
dos continuos. En un caso ideal, todos los polímeros ten-
drían retículos completos continuos que se entrelazarían
10 entre sí. Un retículo continuo parcial significa que una
parte del polímero tiene una estructura en fase reticula-
da continua, mientras que la otra parte tiene un estructu-
ra en fase dispersa. Preferiblemente, una proporción --
principal (mayor de 50% en peso) del retículo continuo par-
15 cial es continua. Como puede verse fácilmente, es posible
una gran variedad de estructuras de mezclas, ya que la es-
tructura del polímero en la mezcla puede ser completamen-
te continua, completamente dispersa, o parcialmente conti-
nua y parcialmente dispersa. Aún más, la fase dispersa
20 de uno de los polímeros puede estar dispersada en un se-
gundo polímero y no en un tercer polímero. Para ilustrar
algunas de las estructuras, se enumeran a continuación las
varias combinaciones de estructuras de polímeros posibles,
en las que todas las estructuras son completas, contraria-
25 mente a las estructuras parciales. Hay implicados tres
polímeros (A, B y C). El subíndice "c" significa una es-
tructura continua, mientras que el subíndice "d" signifi-
ca una estructura dispersa. Así pues, la denominación
"A_cB" significa que el polímero A es continuo con el polí-
30 mero B, y la denominación "B_dC" significa que el polímero

1 B está disperso en el polímero C, etc:

| | | | |
|---|---------|---------|---------|
| | $A_c B$ | $A_c C$ | $B_c C$ |
| | $A_d B$ | $A_c C$ | $B_c C$ |
| | $A_c B$ | $A_c C$ | $B_d C$ |
| 5 | $B_d A$ | $A_c C$ | $B_c C$ |
| | $B_d C$ | $A_c B$ | $A_c C$ |
| | $C_d A$ | $A_c B$ | $A_c C$ |
| | $C_d B$ | $A_c B$ | $A_c C$ |

10 Gracias a la práctica del invento, es posible mejorar un tipo de propiedad física de la mezcla compuesta no originando sin embargo un deterioro significativo en otra propiedad física. Antes esto no siempre ha sido posible. Por ejemplo, antes se esperaba que añadiendo un caucho amorfo tal como caucho de etilenopropileno a un polímero termoplástico para mejorar la resistencia al impacto, se obtendría necesariamente una mezcla compuesta que

15 tendía una temperatura de termodistorsión (TTD) significativamente reducida. Esto resulta de que el caucho amorfo forma partículas individuales en la composición y el caucho, casi por definición, tiene una TTD excesivamente baja, alrededor de la temperatura ambiente. Sin embargo, en el presente invento es posible mejorar significativamente la resistencia al impacto no disminuyendo al mismo tiempo la temperatura de termodistorsión. En efecto, cuando se mide el aumento relativo en la resistencia al impacto Izod frente a la disminución relativa de TTD, el valor de la relación es mucho mayor que el que se esperaría. Por ejemplo, en mezclas que contienen PTB, copolímero de bloques, y otros termoplásticos para ingeniería, tales como

20 poli(éter-sulfonas), policarbonatos y poliacetales esta

25

30

1 relación es mayor que 10, mientras que se esperarían normalmente valores positivos menores que 1.

5 Es particularmente sorprendente que incluso sólo pequeñas cantidades del copolímero de bloque son suficientes para estabilizar la estructura de la mezcla de polímeros en un intervalo muy amplio de concentraciones relativas. Por ejemplo, tan poco como cuatro partes en peso del copolímero de bloque son suficientes para estabilizar una mezcla de 5 a 90 partes en peso de poliéster con
10 90 a 5 partes en peso de un termoplástico para ingeniería distinto.

Además, también es sorprendente que los copolímeros de bloque sean útiles para estabilizar polímeros de tan amplia variedad y constitución química. Como se explica más completamente más adelante, los copolímeros de bloque tienen esta capacidad para estabilizar una amplia variedad de polímeros en un amplio intervalo de concentraciones, ya que son oxidativamente estables, tienen esencialmente una viscosidad infinita a tensión de cizalladura cero, y conservan la estructura del retículo o del dominio en la masa fundida.
15
20

Otro aspecto importante de la invención es que la facilidad de tratamiento y formación de las varias polimezclas se mejora mucho empleando copolímeros de bloques como estabilizantes.
25

Los copolímeros de bloques empleados en la composición según la invención pueden tener una variedad de estructuras geométricas, ya que la invención no depende de ninguna estructura geométrica específica, sino más bien de la constitución química de cada uno de los bloques de
30

1 polímero. Así pues, los copolímeros de bloque pueden ser
lineales, radiales o ramificados. Los métodos de prepara-
ción de tales polímeros son conocidos en la técnica. La
estructura de los polímeros está determinada por sus méto-
5 dos de polimerización. Por ejemplo, se obtienen polímeros
lineales por introducción en secuencia de los monómeros
deseados en el recipiente de reacción cuando se usan ini-
ciadores tales como litio-alcoholes o dilitio-estilbena,
o copulando un copolímero de bloque de dos segmentos con
10 un agente de copulación difuncional. Pueden obtenerse es-
estructuras ramificadas, por el contrario, usando agentes
de copulación adecuados que tengan una funcionalidad de
tres o más con respecto a los polímeros precursores. El
acoplamiento puede efectuarse con agentes de copuladores
15 multifuncionales, tales como dihalo-alcanos o -alquenos y
divinil-benceno, así como ciertos compuestos polares, ta-
les como halogenuros de silicio, siloxanos o ésteres de
alcoholes monohidroxilados con ácidos carboxílicos. La pre-
sencia de cualquier residuo de copulación en el polímero
20 puede ignorarse para una adecuada descripción de los polí-
meros que forman parte de las composiciones de esta inven-
ción. Igualmente, en sentido genérico, pueden ignorarse
también las estructuras específicas. La invención se apli-
ca especialmente al uso de polímeros hidrogenados selecti-
vamente que tienen la configuración, antes de la hidroge-
nación, de las siguientes especies típicas:

poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SBS)

poliestireno-poliisopreno-poliestireno (SIS)

poli(alfa-metilestireno)-polibutadieno-poli(alfa-
30 -metilestireno), y

1 / poli(alfa-metilestireno)-poliisopreno-poli(alfa-
metilestireno).

5 / Ambos bloques A y B de polímero pueden ser, o
bien bloques de homopolímeros o de copolímeros al azar,
siempre que cada bloque de polímero predomine en al menos
una clase de los monómeros que caracterizan a los bloques
de polímero. El bloque A de polímero puede comprender ho-
mopolímeros de un monoalquencil-areno y copolímero de un
monoalquencil-areno con un dieno conjugado, siempre que en
10 los bloques A de polímero predominen individualmente las
unidades de monoalquencil-areno. La expresión "monoalque-
nil-areno" se usará en el sentido de incluir especialmente
estireno y sus análogos y homólogos, incluyendo alfa-metil
estireno y estirenos sustituidos en el anillo, particular-
15 mente estirenos metilados en el anillo. Los monoalquencil
-arenos preferidos son estireno y el alfa-metilestireno,
y el estireno se prefiere particularmente. Los bloques B
de polímero pueden comprender homopolímeros de un dieno
conjugado, tal como butadieno o isopreno, y copolímeros
20 de un dieno conjugado con un monoalquencil-areno, siempre
que en los bloques B de polímero predominen las unidades
de dieno conjugado. Cuando el monómero empleado es buta-
dieno, se prefiere que entre el 35 y el 55 por ciento mo-
lar de las unidades de butadieno condensado en el bloque
25 de polímero de butadieno tengan la configuración 1,2-.
Así, cuando se hidrogena tal bloque, el producto resultan-
te es, o se parece, un bloque de copolímeros regular de
etileno y buteno-i (EB). Si el dieno conjugado empleado
es isopreno, el producto hidrogenado resultante es un blo-
30 que de copolímeros regular de etileno y propileno (EP), o

1 se parece al mismo.

5 La hidrogenación de los copolímeros de bloques
precursores se efectúa preferiblemente usando un cataliza-
dor que comprende los productos de reacción de un compues-
to de alcohol-aluminio con carboxilatos o alcóxidos de ní-
quel o cobalto, en condiciones tales que se hidrogenan de
modo sustancialmente completo al menos el 80% de los do-
bles enlaces alifáticos, hidrogenando al mismo tiempo no
10 más de 25% de los dobles enlaces aromáticos del alquenil-
-areno. Los copolímeros de bloque preferidos son aquellos
en que al menos el 99% de los dobles enlaces alifáticos
están hidrogenados, y al mismo tiempo están hidrogenados
menos del 5% de los dobles enlaces aromáticos.

15 Los pesos moleculares medios de los bloques in-
dividuales pueden variar entre ciertos límites. El copo-
límico de bloque presente en la composición según la inven-
ción tiene al menos dos bloques A de polímero terminales
de un monoalquenil-areno, que tienen un peso molecular pro-
medio en número de desde 5.000 a 125.000, preferiblemente
20 de 7.000 a 60.000, y al menos un bloque B de polímero in-
termedio de un dieno conjugado que tiene un peso molecular
promedio en número de desde 10.000 a 300.000, preferible-
mente de 30.000 a 150.000. El método más exacto de deter-
minar estos pesos moleculares son los métodos de recuento
25 de tritio o las medidas de presión osmótica.

La proporción de los bloques A de polímero del
monoalquenil-areno ha de ser de entre 8 y 55% en peso del
copolímero de bloque, y preferiblemente entre 10 y 30% en
peso.

30 Los poliésteres termoplásticos, presentes en las

1 composiciones según la invención, tienen en general estructura cristalina, un punto de fusión de más de 120°C, y son termoplásticos y no termoendurecibles.

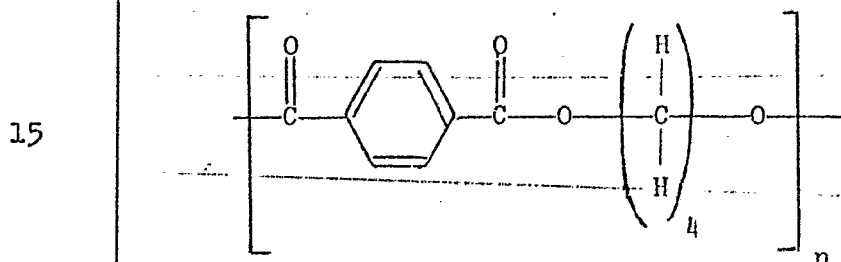
5 Un grupo particularmente útil de poliésteres son los poliésteres termoplásticos preparados condensando un ácido dicarboxílico o los derivados de alcohol inferior, éster halogenuro de ácido o anhídrido del mismo, con un glicol, según métodos muy conocidos en la técnica.

10 Entre los ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos adecuados para preparar poliésteres están el ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido p-carboxifenocético, 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-(beta-carboxietoxi)-benzoico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, y ácido 2,7-naftalen-dicarboxílico. Pueden emplearse también mezclas de ácidos dicarboxílicos. Se prefiere particularmente el ácido tereftálico.

25 Los glicoles adecuados para preparar los poliésteres 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, 1,12-dodecametilenglicol. Los glicoles aromáticos pueden estar sustituidos total o parcialmente. Los compuestos dihidroxilados aromáticos adecuados incluyen el p-xililen

1 glicol, pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, o deriva-
 dos sustituidos con alcoholo de estos compuestos. Otro
 glicol adecuado es el 1,4-ciclohexano-dimetanol. Los gli-
 coles preferidos especialmente son los alcoholenglicoles
 5 de cadena recta que tienen de 2 a 4 átomos de carbono.

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 copolímero cristalino, puede formarse por policondensación de 1,4-butanodiol y tereftalato de dime-
 10 tilo o ácido tereftálico, y tiene la fórmula general



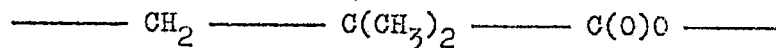
donde n varía de 70 a 140. El peso molecular promedio del poli(tereftalato de butileno) varía preferiblemente entre
 20 20.000 y 25.000.

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 CELANEX[®], TENITE[®], y VITUF[®].

25 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. Estos materiales incluyen las formas termoplásticas sólidas del nitrato de celulosa, acetato de celulosa
 30

1 (por ej. diacetato de celulosa, triacetato de celulosa),
 5 butirato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, pro-
 pionato de celulosa, tridecanoato de celulosa, carboxime-
 tilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa y la hidro-
 xietilcelulosa acetilada, como se describe en las páginas
 25-28 de Modern Plastics Encyclopedia, 1971-72, y en las
 referencias allí mencionadas.

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



es decir unidades derivadas de pivalolactona. Preferible-
 mente, el poliéster es un homopolímero de pivalolactona.

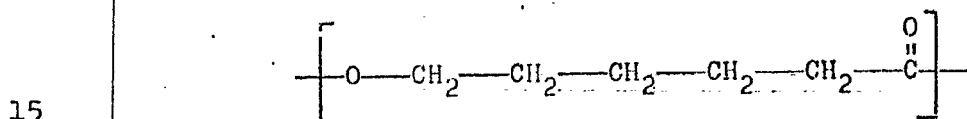
15 No obstante, se incluyen también los copolímeros de piva-
 lolactona con no más de 50 moles por ciento, y preferible-
 mente no más de 10 moles por ciento, de otras beta-propio-
 lactonas, tales como beta-propiolactona, alfa,alfa-dietil-
 -beta-propiolactona, y alfa-metil-alfa-etil-beta-propio lac-
 20 tona. La expresión "beta-propiolactonas" se refiere a
 beta-propiolactona (2-oxetanona) y a derivados de la mis-
 ma que no llevan ningún sustituyente en el átomo de carbo-
 no beta del anillo de lactona. Las beta-propiolactonas
 preferidas son las que contienen un átomo de carbono ter-
 25 ciario o cuaternario en posición alfa con respecto al gru-
 po carbonilo. Se prefieren especialmente las alfa,alfa-
 -dialcohol-beta-propiolactonas en las que cada uno de los
 grupos alcohol tiene independientemente de uno a cuatro
 átomos de carbono. Son ejemplos de monómeros útiles:

30 alfa-etil-alfa-metil-beta-propiolactona,

1 alfa-metil-alfa-isopropil-beta-propiolactona,
 alfa-etil-alfa-n-butil-beta-propiolactona,
 alfa-clorometil-alfa-metil-beta-propiolactona,
 alfa,alfa-bis(clorometil)-beta-propiolactona, y
 5 alfa,alfa-dimetil-beta-propiolactona (pivalolac
 tona).

Estas polipivalolactonas tienen un peso molecu-
 lar promedio de más de 20.000 y un punto de fusión de más
 de 120°C.

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



Estos polímeros tienen propiedades similares a
 las polipivalolactonas y pueden prepararse por un mecanis-
 mo de polimerización similar.

20 La expresión "resina termoplástica para ingenie-
 ría distinta" se refiere a las resinas termoplásticas pa-
 ra ingeniería diferentes de las comprendidas por los pre-
 sentes poliésteres termoplásticos en las composiciones se-
 gún la invención.

25 La expresión "resina termoplástica para ingenie-
 ría" comprende los diversos polímeros que se encuentran
 en las clases enumeradas en la Tabla A que sigue, y que se
 definen más adelante en la Memoria descriptiva.

TABLA A

30 1. Poliolefinas

- 1 2. Poliamidas
3. Poli(aril-éteres) y poli(aril-sulfonas)
4. Policarbonatos
5. Resinas de acetal
- 5 6. Poliuretanos termoplásticos
7. Termoplásticos halogenados
8. Resinas de nitrilos.

10 Preferiblemente, estas resinas termoplásticas para ingeniería tienen temperaturas de transición vítrea, o puntos de fusión cristalina aparente (definidas como la temperatura a la que el módulo, a baja tensión, muestra un descenso muy acusado) de más de 120°C, y preferiblemente entre 150°C y 350°C, y son capaces de formar una estructura reticular continua por un mecanismo de reticulación térmicamente reversible. Tales mecanismos de reticulación térmicamente reversibles incluyen cristalitas, agregaciones polares, agregaciones iónicas, lamelas o laminillas, o enlaces de hidrógeno. En una realización específica, en que la viscosidad del copolímero de bloques o de la composición mezclada de copolímero de bloques, a una temperatura de tratamiento T_p y una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} es η , la relación de la viscosidad de las resinas termoplásticas para ingeniería, o mezcla de resina termoplástica para ingeniería con modificadores de viscosidad, η puede estar entre 0,2 y 4,0, y preferiblemente 0,8 y 1,2. Tal como se usa en la Memoria descriptiva y en las reivindicaciones, la viscosidad del copolímero de bloques, el poliéster y la resina termoplástica para ingeniería es la "viscosidad en estado fundido" obtenida empleando un reómetro capilar de funcionamiento

15

20

25

30

1 a pistón, a una velocidad constante de cizallamiento y a
una cierta temperatura consistente por encima del punto
de fusión, por ejemplo 260°C. El límite superior (350°C)
5 en el punto de fusión cristalina aparente o la temperatu-
ra de transición vítrea se establece de modo que la resi-
na pueda tratarse en un equipo de velocidad de cizalla-
miento de baja a media a niveles comerciales de temperatu-
ras de 340°C o menos.

10 La resina termoplástica para ingeniería incluye
también mezclas de varias resinas termoplásticas de uso
en ingeniería y mezclas con resinas adicionales modifica-
doras de la viscosidad.

Estas varias clases de resinas termoplásticas
para ingeniería se definen a continuación.

15 Las poliolefinas si están presentes en las com-
posiciones según la invención son cristalinas o cristali-
zables. Pueden ser homopolímeros o copolímeros y pueden
derivarse de una alfa-olefina o 1-olefina que tiene de 2
a 5 átomos de carbono. Los ejemplos de poliolefinas par-
20 ticularmente útiles incluyen el polietileno de baja den-
sidad, polietileno de alta densidad, polipropileno isotác-
tico, poli(1-buteno), poli(4-metil-1-penteno), y los copo-
limeros de 4-metil-1-penteno con alfa-olefinas lineales o
ramificadas. Una estructura cristalina o cristalizabile
25 es importante para que el polímero sea capaz de formar
una estructura continua con los demás polímeros de la mez-
cla de polímeros según la invención. El peso molecular
promedio en número de las poliolefinas puede ser superior
a 10.000, y preferiblemente superior a 50.000. Además,
30 el punto de fusión cristalina aparente puede ser superior

1 a 100°C, preferiblemente entre 100°C y 250°C, y más prefe-
riblemente entre 140°C y 250°C. La preparación de estas
varias poliolefinas es muy conocida. Véase como texto ge-
5 neral "Olefin Polymers", Volumen 14, "KirK-Othmer Encyclo-
pedia of Chemical Technology" páginas 217-335 (1967).

Cuando se emplea un polietileno de alta densi-
dad, tiene una cristalinidad aproximada de más del 75% y
una densidad, en kilogramos por litro (kg/l) de entre 0,94
y 1,0, mientras que cuando se emplea un polietileno de ba-
10 ja densidad, tiene una cristalinidad aproximada de más
del 35% y una densidad de entre 0,90 kg/l y 0,94 kg/l.
La composición según la invención puede contener un poli-
etileno que tiene un peso molecular promedio en número de
50.000 a 500.000.

15 Cuando se emplea un polipropileno, es el llama-
do polipropileno isotáctico, y no el polipropileno atácti-
co. El peso molecular promedio en número del polipropi-
leno empleado puede ser superior a 100.000. El polipro-
pileno puede prepararse usando métodos de la técnica an-
20 terior. Dependiendo del catalizador específico y de las
condiciones de polimerización empleadas, el polímero pro-
ducido puede contener moléculas atácticas, así como iso-
tácticas, sindiotácticas o las llamadas de estereobloque.
Pueden separarse éstas por extracción selectiva con disol-
25 ventos, para dar productos de bajo contenido de material
atáctico que cristaliza de modo más completo. Los poli-
propilenos comerciales preferidos se preparan generalmen-
te usando un catalizador sólido, cristalino, insoluble en
hidrocarburos, hecho de una composición de tricloruro de
30 titanio y un compuesto de alcoholo-aluminio, por ej. clo-

1 ruro de trietil-aluminio o cloruro de dietil-aluminio.
Si se desea, el polipropileno empleado es un copolímero que contiene cantidades pequeñas (de 1 a 20 por ciento en peso) de etileno u otra alfa-olefina como comonomero.

5 El poli(1-buteno) tiene preferiblemente una estructura isotáctica. Los catalizadores usados para preparar poli(1-buteno) son preferiblemente compuestos organometálicos denominados comúnmente catalizadores de Ziegler-Natta. Un catalizador típico es el producto de la
10 interacción de la mezcla de cantidades equimoleculares de tetracloruro de titanio y trietilaluminio. El procedimiento de fabricación se efectúa normalmente en un diluyente inerte tal como hexano. Las operaciones de fabricación, en todas las fases de la formación del polímero, se efectúan de tal modo que se garantice una exclusión rigurosa
15 de agua, incluso en trazas.

Una poliolefina muy adecuada es el poli(4-metil-1-penteno). El poli(4-metil-1-penteno) tiene un punto de fusión cristalino aparente de entre 240 y 250°C y una
20 densidad relativa de entre 0,80 y 0,85. El 4-metil-1-penteno monómero se fabrica comercialmente por dimerización de propileno catalizada con metal alcalino. La homopolimerización de 4-metil-1-penteno con catalizadores de Ziegler-Natta se describe en Kirk-Othmer Encyclopedia of
25 Chemical Technology, volumen suplemento, páginas 789-792 (2ª edición, 1971). No obstante, el homopolímero isotáctico del 4-metil-1-penteno tiene ciertos defectos técnicos, tales como fragilidad y transparencia inadecuada. Por lo tanto, el poli(4-metil-1-penteno) disponible en el comercio es realmente un copolímero con pequeñas proporciones
30

1 de otras alfa-olefinas, juntamente con la adición de sis-
temas estabilizantes, adecuados de oxidación y de la masa
fundida. Estos copolímeros se describen en la Kirk-Othmer
5 Encyclopedia of Chemical Technology, volumen suplemento,
págs. 792-907 (2ª edición, 1971), y están disponibles con
la marca de fábrica resina TPX[®]. Las alfa-olefinas típi-
cas son alfa-olefinas lineales que tienen de 4 a 18 áto-
mos de carbono. Las resinas adecuadas son copolímeros de
10 4-metil-1-penteno con de 0,5 a 30% en peso de una alfa-ole-
fina lineal.

Si se desea, la poliolefina es una mezcla de va-
rias poliolefinas. Sin embargo, la poliolefina más prefe-
rida es el polipropileno isotáctico.

15 Poliamida significa un producto de condensación
que contiene grupos amida aromáticos y/o alifáticos que
se repiten como partes integrales de la cadena principal
del polímero, conociéndose tales productos genéricamente
por "nylons". Una poliamida puede obtenerse polimerizan-
do un ácido monoamino-monocarboxílico o una lactama inter-
20 na del mismo que tiene al menos dos átomos de carbono en-
tre los grupos amino y de ácido carboxílico; o polimeri-
zando proporciones sustancialmente equimolares de una di-
amina que contiene al menos dos átomos de carbono entre
los grupos amino y un ácido dicarboxílico; o polimerizan-
25 do un ácido mono-aminocarboxílico o una lactama interna
del mismo según se ha definido anteriormente, juntamente
con proporciones sustancialmente equimolares de una diam-
ina y un ácido dicarboxílico. El ácido dicarboxílico pue-
de usarse en forma de un derivado funcional del mismo,
30 por ejemplo un éster.

1 La expresión "proporciones sustancialmente equi-
molares" (de la diamina y del ácido dicarboxílico) se usa
para cubrir tanto las proporciones equimoleculares estrictas
5 como las separaciones ligeras de las mismas implicadas
en las técnicas convencionales para estabilizar la vis-
cosidad de las poliamidas resultantes.

Como ejemplos de dichos ácidos mono-aminomono-
carboxílicos o lactamas de los mismos pueden citarse los
compuestos que contienen de 2 a 16 átomos de carbono en-
10 tre los grupos amino y de ácido carboxílico, formando di-
chos átomos de carbono un anillo con el grupo -CO.NH - en
el caso de una lactama. Como ejemplos particulares de los
ácidos aminocarboxílicos y las lactamas, pueden citarse
el ácido ϵ -aminocaproico, la butirolactama, pivalolacta-
15 ma, caprolactama, capril-lactama, enantolactama, undecano-
lactama, dodecanolactama y los ácidos 3- y 4-aminobenzoi-
co.

Los ejemplos de las diaminas citadas son las
diaminas de fórmula general $H_2N(CH_2)_nNH_2$, donde n es un
20 número entero de 2 a 16, tales como trimetilendiamina, te-
trametilendiamina, pentametilendiamina, octametilendiami-
na, decametilendiamina, dodecametilendiamina, hexadecame-
tilendiamina, y especialmente hexametilendiamina.

También son ejemplos las diaminas alcoholadas
25 en un átomo de carbono, por ej. la 2,2-dimetilpentametilen-
diamina y la 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina.
Otras diaminas que pueden citarse como ejemplos son las
diaminas aromáticas, por ej. la p-fenilendiamina, 4,4'-di-
aminodifenil-sulfona, 4,4'-diaminodifenil-éter, y 4,4'-di-
30 aminodifenil-sulfona, 4,4'-diaminodifenil-éter y 4,4'-di-

1 aminodifenilmetano; y las diaminas cicloalifáticas, por ejemplo el diaminodiciclohexilmetano.

Los ácidos dicarboxílicos citados pueden ser aromáticos, por ejemplo ácidos isoftálico y tereftálico.

5 Los ácidos dicarboxílicos preferidos son de fórmula --
HOOC.Y.COOH, donde Y representa un radical alifático di-
valente que contiene al menos 2 átomos de carbono, y son
ejemplos de tales ácidos el ácido sebácico, ácido octade-
canodioico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido undeca-
10 nodioico, ácido glutárico, ácido pimélico, y especialmen-
te ácido adípico. El ácido oxálico es también un ácido
preferido.

Específicamente, las poliamidas siguientes pue-
den incorporarse en las mezclas de polímeros termoplásti-
cos de la invención:

15

Polihexametilen-adipamida (nylon 6:6)
polipirrolidona (nylon 4)
policaprolactama (nylon 6)
poliheptolactama (nylon 7)
20 (policapril-lactama) (nylon 8)
polinonanolactama (nylon 9)
poliundecanolactama (nylon 11)
polidodecanolactama (nylon 12)
polihexametilen-azelaiamida (nylon 6:9)
25 polihexametilen-sebacamida (nylon 6:10)
polihexametilen-isoftalamida (nylon 6:iP)
polimetaxililenadipamida (nylon MXD:6)
poliamida de hexametilen-diamida y ácido n-dode-
canodioico (nylon 6:12)
30 poliamida de dodecametilendiamina y ácido n-dode-

1

canodioico (nylon 12:12)

Pueden usarse también copolímeros de nylon, por ejemplo copolímeros de lo siguiente:

5

hexamtilen-adipamida/caprolactama (nylon 6:6/6)

hexamtilen-adipamida/hexamtilen-isoftalamida (nylon 6:6/6ip)

hexamtilen-adipamida/hexamtilen-tereftalamida (nylon 6:6/6T)

10

trimetilhexamtilen-oxamida/hexamtilen-oxamida (nylon trimetil-6:2/6:2)

hexamtilen-adipamida/hexamtilen-azelaiamida (nylon 6:6/6:9)

hexamtilen-adipamida/hexamtilen-azelaiamida/caprolactama (nylon 6:6/6:9/6).

15

También es útil el nylon 6:3. Esta poliamida es el producto del éster dimetílico de ácido tereftálico y una mezcla de trimetil-hexamtilendiamina isómera.

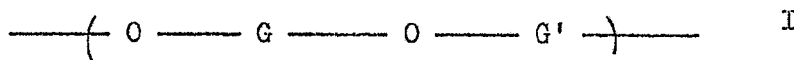
Los nylons preferidos comprenden el nylon 6,6/6, 11, 12, 6/3 y 6/12.

20

Los pesos moleculares promedios en número de las poliamidas pueden ser superiores a 10.000.

25

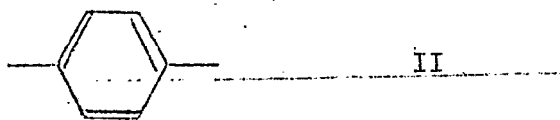
Diversos poli(aril-poliéteres) son también útiles como resinas termoplásticas para ingeniería. Los poli(aril-poliéteres) que pueden estar presentes en la composición de acuerdo con la invención incluyen los polímeros termoplásticos lineales compuestos de unidades que se repiten que tienen la fórmula



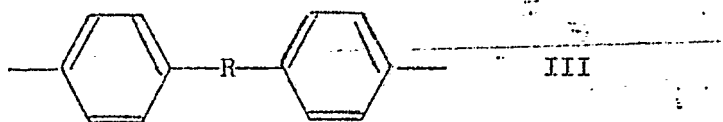
30

donde G es el resto de un fenol dihidroxilado seleccionado

1 del grupo que consta de



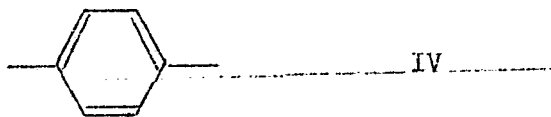
5 y



10

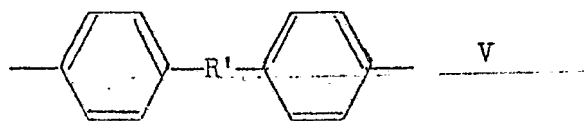
donde R representa un enlace entre átomos de carbono aromáticos, — O —, — S —, — S — S —, o un radical divalente de hidrocarburo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono inclusive, y G' es el resto de un compuesto dibromo o diyodobencenoide seleccionado del grupo que

15 consta de



20

y



25

donde R' representa un enlace entre átomos de carbono aromáticos, — O —, — S —, — S — S —, o un radical 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 —; cuan-

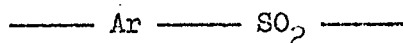
30

1 do R' es --- O --- , R es distinto de --- O --- ; cuando G es II, G' es V, y cuando G' es IV, G es III. Los poliarileno-poliéteres de este tipo muestran excelentes propiedades físicas, así como una excelente estabilidad

5 térmica, oxidativa y química. Los poli(aril-poliéteres) están disponibles con la marca de fábrica ARYLON[®], (Poliaril-éteres), que tienen una temperatura de fusión de entre 280°C y 310°C.

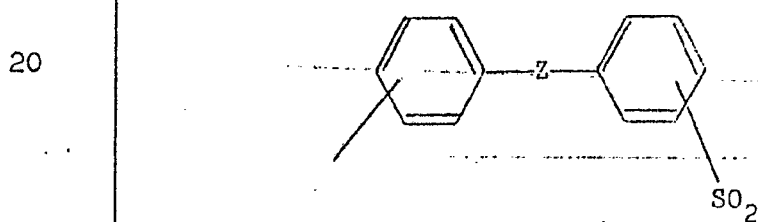
Otro grupo de resinas termoplásticas para ingeniería útiles incluye las poli(sulfonas) aromáticas que comprenden unidades que se repiten de fórmula

10



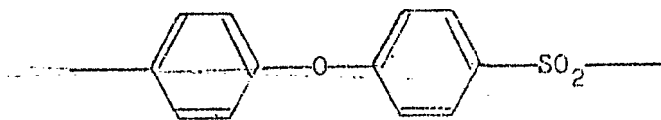
en las que Ar es un radical aromático divalente y puede variar de unidad a unidad en la cadena de polímero (para formar copolímeros de diversas clases). Las poli(sulfonas) termoplásticas tienen generalmente al menos algunas unidades de la estructura

15

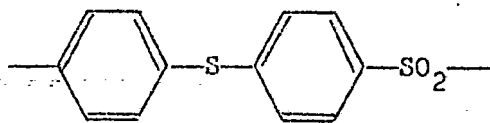


en la que Z es oxígeno o azufre o el resto de un diol aromático tal como un 4,4'-bis-fenol. Un ejemplo de tal poli(sulfona) tiene unidades que se repiten de fórmula:

25

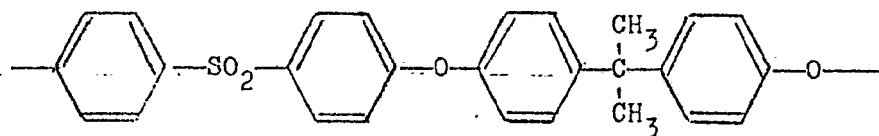


1 otro tiene unidades que se repiten de fórmula



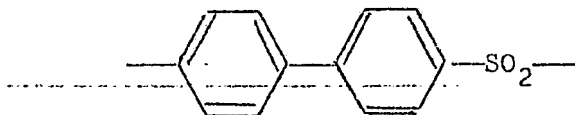
5

y otros tienen unidades que se repiten de fórmula



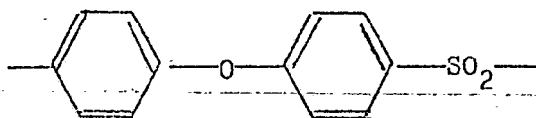
10

o unidades copolimerizadas en varias proporciones, de fórmula



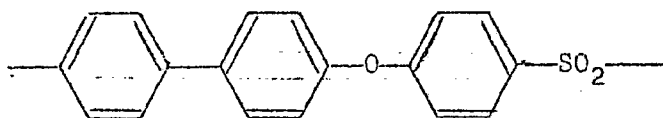
15

y



20

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

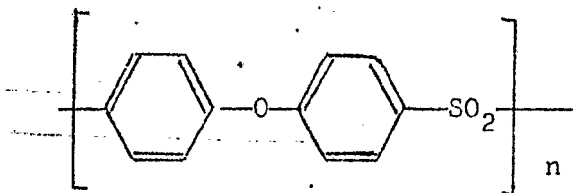


25

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

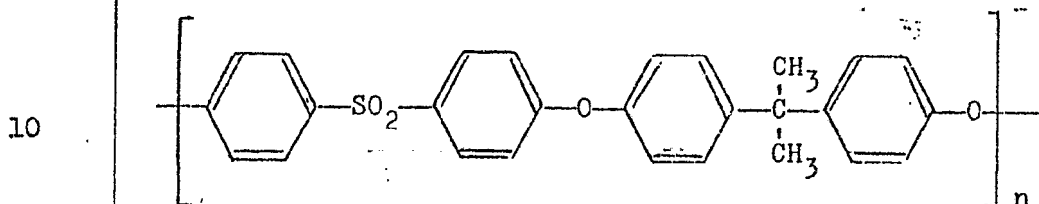
30

1



5

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

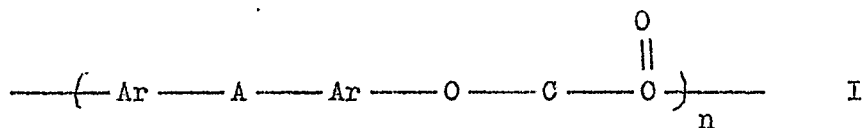


10

son también útiles como resinas termoplásticas para ingeniería.

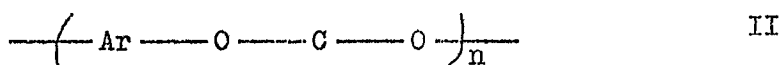
15

Los policarbonatos que pueden estar presentes en las composiciones de acuerdo con la invención son de las fórmulas generales



20

y



25

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 alcoholideno, cicloalcoholideno, alcoholeno, cicloalcoholeno, azo, imino, azufre, oxígeno, sulfóxido o sulfona, y n es al menos dos.

30

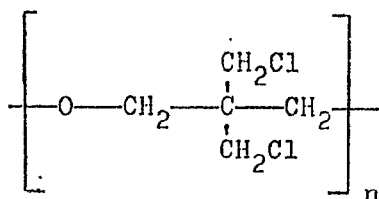
La preparación de los policarbonatos es bien co-

1 nocida. Un método preferido de preparación se basa en la
reacción efectuada disolviendo el componente dihidroxila-
do en una base, tal como piridina, y haciendo burbujear
fosgeno en la disolución agitada a la velocidad deseada.
5 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 contro-
lar la temperatura de reacción. En las reacciones se em-
10 plean generalmente cantidades equimolares de fosgeno y
reaccionantes dihidroxilados, sin embargo las relaciones
molares pueden variarse según las condiciones de reacción.

En las fórmulas I y II citadas, Ar y A son pre-
feriblemente p-fenileno e isopropilideno, respectivamente.
15 Este policarbonato se prepara haciendo reaccionar para,
para'-isopropilidendifenol con fosgeno y se vende con la
marca de fábrica LEXAN[®] y con la marca de fábrica MER-
LON[®]. Este policarbonato comercial tiene un peso mole-
cular de alrededor de 18.000 y una temperatura de fusión
20 de más de 230°C. Pueden prepararse otros policarbonatos
haciendo reaccionar otros compuestos dihidroxilados, o
mezclas de compuestos dihidroxilados, con fosgeno. Los
compuestos dihidroxilados pueden incluir compuestos dihi-
droxilados alifáticos, aunque para lograr las mejores pro-
25 piedades a alta temperatura son esenciales los anillos
aromáticos. Los compuestos dihidroxilados pueden incluir
en la estructura enlaces de diuretano. Asimismo, parte
de la estructura puede sustituirse por enlace de siloxano.

Las resinas de acetal que pueden estar presentes
30 en las composiciones de acuerdo con la invención incluyen

1 los homopolímeros de poliacetales de alto peso molecular
 hechos polimerizando formaldehído o trioxano. Estos homopolímeros de poliacetal están disponibles en el comercio con la marca de fábrica de DELRIN[®]. Una resina de tipo
 5 poliéter relacionada está disponible con la marca de fábrica de PENTON[®] y tiene la estructura



10

La resina de acetal preparada a partir de formaldehído tiene un alto peso molecular y una estructura tipificada por la siguiente:



15

donde los grupos terminales se derivan de proporciones controladas de agua, y la x indica un número grande (preferiblemente 1500) de unidades de formaldehído unidas en secuencia de "cabeza a cola". Para aumentar la resistencia térmica y química, los grupos terminales se convierten típicamente en ésteres o éteres.

20

También se incluyen en la expresión de resinas de poliacetal los copolímeros de poliacetal. Estos copolímeros incluyen copolímeros de bloque de formaldehído con monómeros o propolímero de otros materiales capaces de proporcionar hidrógenos activos, tales como alcoholenglicoles, politioles, copolímeros de acetato de vinilo-ácido acrílico, o polímero de butadieno reducido/acrilonitrilo.

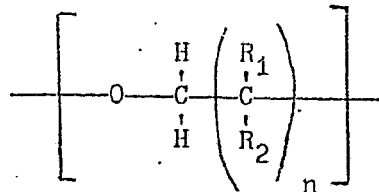
25

Celanese tiene disponible en el comercio un copolímero de formaldehído y óxido de etileno con la marca

30

1 de fábrica de CELCON[®], que es útil en las mezclas de la presente invención. Estos copolímeros tienen típicamente una estructura que comprende unidades que se repiten que tienen la fórmula

5



10 donde cada R_1 y R_2 está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno, alcoholo inferior y alcoholos inferiores sustituidos por halógeno, y donde n es un número entero de cero a tres, y donde n es cero en del 85% al 99,9% de las unidades que se repiten.

15 El formaldehído y el trioxano pueden copolimerizarse con otros aldehídos, éteres cíclicos, compuestos vinílicos, cetenas, carbonatos cíclicos, epóxidos, isocianatos y éteres. Estos compuestos incluyen el óxido de etileno, 1,3-dioxolano, 1,3-dioxano, 1,3-dioxepeno, epiclorhidrina, óxido de propileno, óxido de isobutileno y óxido de estireno.

20

También pueden emplearse poliuretanos, conocidos además como resinas de isocianatos, como resina termoplástica para ingeniería, siempre que sean termoplásticos y no termoendurecibles. Son adecuados, por ejemplo, los poliuretanos formados a partir de toluendi-isocianato --- (TDI) o defenil-metano-4,4-di-isocianato (MDI) y una amplia gama de polioles, tales como polioxietilenglicol, polioxipropilenglicol, poliésteres terminados en hidróxilo, polioxietilen-oxipropilenglicoles.

25

30 Estos poliuretanos termoplásticos están disponi-

1 bles con la marca de fábrica Q-THANE[®] y con la marca de
 fábrica PELLETHANE[®] CPR.

5 Otro grupo de termoplásticos de ingeniería úti-
 les incluyen los termoplásticos halogenados que tienen una
 estructura esencialmente cristalina y un punto de fusión
 de más de 120°C. Estos termoplásticos halogenados inclu-
 yen los homopolímeros y copolímeros derivados de tetra-
 fluoroetileno, clorotrifluoroetileno, bromotrifluoroetile
 no, fluoruro de vinilideno y cloruro de vinilideno.

10 Politetrafluoroetileno (PTFE) es el nombre dado
 a polímeros completamente fluorados de fórmula química bá-
 sica $\text{---} \left(\text{CF}_2 \text{ --- CF}_2 \text{ ---} \right)_n \text{---}$ que contiene 76% en peso
 de flúor. Estos polímeros son altamente cristalinos y
 tienen un punto de fusión cristalina de más de 300°C. Hay
 15 disponible PTFE comercial con la marca de fábrica TE-
 FLON[®] y con la marca de fábrica FLUON[®]. También se dis-
 pone de policlorotrifluoroetileno (PCTFE) y polibromotri-
 fluoroetileno (PBTFE) en altos pesos moleculares, y pue-
 den emplearse en la presente invención.

20 Son polímeros halogenados especialmente prefe-
 ridos los homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vi-
 nilideno. Los homopolímeros de poli(fluoruro de vinilide
 no) son los polímeros parcialmente fluorados de fórmula
 química $\text{---} \left(\text{CH}_2 \text{ --- CF}_2 \text{ ---} \right)_n \text{---}$. Estos polímeros son
 25 polímeros lineales tenaces con un punto de fusión crista-
 lina de 170°C. Se dispone del homopolímero comercial con
 la marca de fábrica KYNAR[®]. La expresión "poli(fluoruro
 de vinilideno)" tal como se usa aquí, se refiere no sólo
 a los homopolímeros normalmente sólidos de fluoruro de vi-
 nilideno, sino también a los copolímeros normalmente sólidos

30

1 dos de fluoruro de vinilideno que contienen al menos 50%
en moles de unidades de fluoruro de vinilideno polimeriza-
do, preferiblemente al menos 70% en moles de fluoruro de
vinilideno, y más preferiblemente al menos 90% en moles.
5 Son comonomeros adecuados las olefinas halogenadas que
contienen hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo el diclo-
rodifluoroetileno simétrico, el fluoruro de vinilo, clo-
ruro de vinilo, cloruro de vinilideno, perfluoropropeno,
perfluorobutadieno, clorotrifluoroetileno, tricloroetile-
10 no y tetrafluoroetileno.

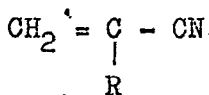
Otro grupo útil de termoplásticos halogenados
incluye los homopolímeros y copolímeros derivados de clo-
ruro de vinilideno. Se prefieren especialmente los copo-
limeros cristalinos de cloruro de vinilideno. Los copo-
15 limeros de cloruro de vinilideno normalmente cristalino
que son útiles en la presente invención son los que con-
tienen al menos 70% en peso de cloruro de vinilideno, jun-
tamente con 30% o menos de un monómero monoetilénico copo-
limerizable. Son ejemplos de tales monómeros el cloruro
20 de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acri-
lonitrilo, acrilatos de alcohol y aralcohol que tienen
grupos alcohol y aralcohol de hasta alrededor de 8 áto-
mos de carbono, el ácido acrílico, la acrilamida, los éte-
res vinil-alcohólicos, las vinilalcohol-cetonas, la acro-
25 leína, los éteres de alilo y otros, butadieno y cloropro-
peno. También pueden emplearse ventajosamente composicio-
nes ternarias conocidas. Son representativos de tales po-
limeros los compuestos de al menos 70% en peso de cloruro
de vinilideno con el resto constituido, por ejemplo, por
30 acroleína y cloruro de vinilo, ácido acrílico y acriloni-

1 -trilo, acrilatos de alcohol y metacrilatos de alcohol, acrilonitrilo y butadieno, acrilonitrilo y ácido itacónico, acrilonitrilo y acetato de vinilo, propionato de vinilo o cloruro de vinilo, ésteres o éteres de alilo y cloruro de vinilo, butadieno y acetato de vinilo, propionato de vinilo o cloruro de vinilo y éteres de vinilo y cloruro de vinilo. También se conocerán polímeros cuaternarios de composición monómera similar. Son particularmente útiles para los fines de la presente invención los copolímeros de desde 70 a 95% en peso de cloruro de vinilideno siendo el resto cloruro de vinilo. Tales copolímeros pueden contener cantidades y tipos convencionales de plastificantes, estabilizantes, nucleadores y auxiliares de extrusión. Además, pueden usarse mezclas de dos o más de tales polímeros de cloruro de vinilideno normalmente cristalinos, así como mezclas que comprenden tales polímeros normalmente cristalinos en combinación con otros modificadores polímeros, por ej. los copolímeros de etileno-acetato de vinilo, estireno-anhídrido maleico, estireno-acrilonitrilo y polietileno.

Las resinas de nitrilo útiles como resina termo plástica para ingeniería son los materiales termoplásticos que tienen un contenido de mononitrilo alfa, beta-olefínicamente no saturado de 50% en peso o mayor. Estas resinas de nitrilo pueden ser homopolímeros, copolímeros, injertos de copolímeros sobre un sustrato conchoide, o mezclas de homopolímeros y/o copolímeros.

Los mononitrilos alfa, beta olefínicamente no saturados comprendidos aquí tienen la estructura

1



5

donde R es hidrógeno, un grupo alcohilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un halógeno. Tales compuestos incluyen acrilonitrilo, alfa-bromoacrilonitrilo, alfa-fluoroacrilonitrilo, metacrilonitrilo y etacrilonitrilo. Los nitrilos olefínicamente no saturados más preferidos son el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo y sus mezclas.

10

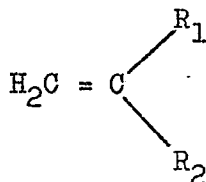
Estas resinas de nitrilo pueden dividirse en varias clases sobre la base de la complejidad. La estructura molecular más sencilla es un copolímero al azar, predominantemente acrilonitrilo o metacrilonitrilo. El ejemplo más común es un copolímero de estireno-acrilonitrilo. También se conocen los copolímeros de bloques de acrilonitrilo, en los que alternan largos segmentos de poli-acrilonitrilo con segmentos de poliestireno, o de polimetacrilato de metilo.

15

20

La polimerización simultánea de más de dos copolímeros produce un interpolímero, o en el caso de tres componentes, un terpolímero. Se conoce un gran número de comómeros. Estos incluyen alfa-olefinas de desde 2 a 8 átomos de carbono, por ej. etileno, propileno, isobutileno, buteno-1-, penteno-1, y sus derivados sustituidos por halógeno o un radical alifático, representados por cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno; monómeros de hidrocarburo aromático monovinilidénicos de fórmula general

25



30

1 donde R_1 es hidrógeno, cloro o metilo, y R_2 es un radical
 aromático de 6 a 10 átomos de carbono que también puede
 5 contener sustituyentes, tales como grupos halógeno y alco-
 hilo unidos al núcleo aromático, por ej. estireno, alfa-me-
 tilestireno, vinil-tolueno, alfa-cloroestireno, ortocloro
 estireno, para-cloroestireno, meta-cloroestireno, orto-me-
 til-estireno, parametil-estireno, etil-estireno, isopropil-
 -estireno, dicloroestireno y vinil-naftaleno. Son comonó-
 10 meros especialmente preferidos el isobutileno y el estire-
 no.

Otro grupo de comonómeros son los monómeros de
 éster de vinilo de fórmula general:



donde R_3 está seleccionado del grupo que comprende hidró-
 geno, grupos alcoholo de desde 1 a 10 átomos de carbono,
 grupos arilo de desde 6 a 10 átomos de carbono incluyendo
 20 los átomos de carbono en sustituyentes de alcoholo en el
 anillo; por ej. formiato de vinilo, acetato de vinilo,
 propionato de vinilo y benzoato de vinilo.

Son similares a los anteriores y útiles también
 los monómeros de éter de vinilo de fórmula general



donde R_4 es un grupo alcoholo de desde 1 a 8 átomos de car-
 bono, un grupo arilo de desde 6 a 10 átomos de carbono, o
 un radical alifático monovalente de desde 2 a 10 átomos
 30 de carbono, radical alifático que puede ser hidrocarburo

1 o que contiene oxígeno, por ej. un radical alifático con
 enlaces de éter, y puede contener también otros sustituyentes, tales como halógeno y carbonilo. Los ejemplos de
 5 estos éteres de vinilo monómeros incluyen el éter de vinil
 -metilo, éter de vinil-etilo, éter de vinil-n-butilo, éter
 de vinil-2-cloroetilo, éter de vinil-fenilo, éter de vi-
 nil-isobutilo, éter de vinil-ciclohexilo, éter de p-butil-
 -ciclohexilo, éter de vinilo o p-clorofenil-glicol.

10 Otros comonómeros son los comonómeros que con-
 tienen una función mono- o dinitrilo. Los ejemplos de es-
 tos incluyen metilen-glutaronitrilo, (2,4-dicianobuteno-1),
 cianuro de vinilideno, crotonitrilo, fumarodinitrilo, ma-
 leodinitrilo.

15 Otros comonómeros incluyen los ésteres de áci-
 dos carboxílicos olefínicamente no saturados, preferible-
 mente los ésteres de alcohol inferior de ácidos carboxí-
 licos alfa, beta olefínicamente no saturados, y más prefe-
 ridos los ésteres que tienen la estructura:



25 donde R_1 es hidrógeno, un grupo alcohol que tiene de 1 a
 4 átomos de carbono, o un halógeno, y R_2 es un grupo alco-
 hilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono. Los compues-
 tos de este tipo incluyen el acrilato de metilo, acrilato
 de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y
 alfa-cloroacrilato de metilo. Los más preferidos son el
 acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de me-
 tilo y metacrilato de etilo.

30 Otra clase de resinas de nitrilo son los copolí-

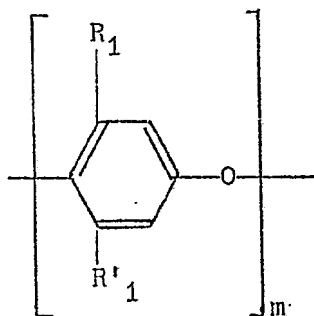
1 meros de injerto que tienen un esqueleto polímero sobre
el que están unidas o injertadas ramificaciones de otra
cadena polímera. En general, el esqueleto se preforma en
una reacción separada. El poliacrilonitrilo puede injer-
5 tarse con cadenas de estireno, acetato de vinilo, o meta-
cristato de metilo, por ejemplo. El esqueleto puede constar de uno, dos, tres o más componentes, y las ramifica-
ciones injertadas pueden estar compuestas de uno, dos,
tres o más comonómeros.

10 Los productos más prometedores son los copolí-
meros de nitrilo que están parcialmente injertados sobre
un sustrato conchoide preformado. Este sustrato conside-
ra el uso de un componente de caucho sintético o natural
tal como polibutadieno, isopreno, neopreno, cauchos de ni-
15 trilo, cauchos naturales, copolímeros de acrilonitrilo-bu-
tadieno, copolímeros de etileno-propileno, y cauchos clo-
rados que se usan para reforzar o hacer más tenaz el polí-
mero. Este componente conchoide puede incorporarse en el
polímero que contiene nitrilo por cualquiera de los méto-
20 dos que son muy conocidos por los expertos en la técnica,
por ej. por polimerización directa de monómeros, injerto
de la mezcla de monómeros de acrilonitrilo sobre el esque-
leto de caucho, o mezclas físicas del componente conchoi-
de. Se prefieren especialmente las mezclas de polímeros
25 derivadas mezclando un copolímero de injerto del acriloni-
trilo y comonómero sobre el esqueleto de caucho con otro
copolímero de acrilonitrilo y el mismo comonómero. Los
termoplásticos basados en acrilonitrilo son frecuentemen-
te mezclas de polímeros de un polímero de injerto y un ho-
30 mopolímero no injertado.

1 Los ejemplos comerciales de resinas de nitrilo
 incluyen la resina BAREX[®] 210, una resina de alto conte-
 nido de nitrilo basada en acrilonitrilo que contiene más
 de 65% de nitrilo, y resina LOPAC[®] que contiene más de
 5 70% de nitrilo, del que tres cuartas partes se derivan de
 metacrilonitrilo.

Para igualar mejor las características de visco-
 sidad de la resina termoplástica para ingeniería, el po-
 liéster y el copolímero de bloques, a veces es útil mez-
 10 clar primero la resina termoplástica para ingeniería dis-
 tinta con un modificador de viscosidad, antes de mezclar
 la mezcla resultante con el poliéster y el copolímero de
 bloques. Los modificadores de viscosidad adecuados tie-
 nen una viscosidad relativamente alta, una temperatura de
 15 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 po-
 lióxido de (2,6-dimetil-1,4-fenileno) y las mezclas de po-
 lióxido de (2,6-dimetil-1,4-fenileno) con poliestireno.

20 Los poli(óxidos de fenileno) incluidos como po-
 sibles modificadores de viscosidad pueden representarse
 por medio de la fórmula siguiente



30 en la que R_1 es un sustituyente monovalente seleccionado

1 del grupo que consta de hidrógeno, radicales de hidrocarburo exentos de un átomo de carbono alfa terciario, radicales de hidrocarburos halogenados que tienen al menos
5 dos átomos de carbono entre el átomo de halógeno y el núcleo de fenol, y que están exentos de un átomo de carbono alfa terciario, radicales hidrocarbonoxi exentos de átomos de carbono alfa terciarios alifáticos, y radicales de halohidrocarbonoxi que tienen al menos dos átomos de carbono entre el átomo de halógeno y el núcleo de fenol y
10 que están exentos de átomos de carbono alfa terciarios alifáticos; R_1^i 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. Se incluyen entre estos polímeros preferidos los polímeros que tienen
15 un peso molecular en el intervalo de entre 6.000 y - - - 100.000, preferiblemente 40.000. Preferiblemente, el poli(óxido de fenileno) es polióxido de (2,6-dimetil-1,4-fenileno).

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

La cantidad de modificador de viscosidad empleada depende fundamentalmente de la diferencia entre las viscosidades del copolímero de bloques y la resina termoplástica para ingeniería a la temperatura T_p . Las canti-
30

1 dades pueden estar comprendidas entre 0 y 100 partes en
peso de modificador de viscosidad por 100 partes en peso
de resina termoplástica para ingeniería, y preferiblemen-
te de 10 a 50 partes en peso por 100 partes de resina ter-
5 moplástica para ingeniería.

Hay al menos dos métodos (distintos de la ausen-
cia de desestratificación o exfoliación) por los que puede
mostrarse la presencia de un retículo entrelazado. En uno
de los métodos, se muestra un retículo entrelazado cuando
10 los objetos moldeados o extruídos hechos con las mezclas
de esta invención se colocan en un disolvente a reflujo
que elimina cuantitativamente por disolución el copolíme-
ro de bloques y los demás componentes solubles, y la es-
tructura polímera que queda (que comprende la resina ter-
15 moplástica para ingeniería y el poliéster) tiene aún la
forma y la continuidad del objeto moldeado o extruído y
está intacta estructuralmente sin alabeo ni desestratifi-
cación, y el disolvente a reflujo no lleva ninguna mate-
ria en partículas insoluble. Si se cumplen estos crite-
rios, tanto las fases extraída como no extraída están en-
20 trelazadas y son continuas. La fase no extraída debe ser
continua porque está geométrica y mecánicamente intacta.
La fase extraída tiene que haber sido continua antes de
la extracción, ya que la extracción cuantitativa de una
25 fase dispersa de una matriz insoluble es altamente impro-
bable. Finalmente, tiene que haber presentes retículos
entrelazados para que haya fases continuas simultáneas.
Asimismo, la confirmación de la continuidad de la fase no
extraída puede confirmarse por examen microscópico. En
30 las mezclas de la presente invención que tienen más de dos

1 componentes, la naturaleza entrelazante y la continuidad de cada fase separada puede establecerse por extracción selectiva.

5 En el segundo método, se mide una propiedad mecánica tal como el módulo de tracción, y se compara con el esperado de un sistema supuesto en el que cada fase continua distribuida isotrópicamente contribuye a una parte de la respuesta mecánica, en proporción a su fracción de composición en volumen. La correspondencia de los dos
10 valores indica la presencia del retículo entrelazado, -- mientras que, si el retículo entrelazado no está presente, el valor medio es diferente del valor predicho.

15 Un aspecto importante de la presente invención es que las proporciones relativas de los diversos polímeros en la mezcla pueden variarse en un amplio intervalo. Las proporciones relativas de los polímeros se muestran a continuación en partes en peso (comprendiendo la mezcla total 100 partes):

| | Partes en <u>peso</u> | Partes en peso <u>(preferido)</u> |
|--|--------------------------|--------------------------------------|
| Resina termoplástica para ingeniería distinta | 5 a 48 | 10 a 35 |
| Copolímero de bloques | 4 a 40 | 8 a 20 |

25 El poliéster está presente en una cantidad mayor que la cantidad del termoplástico para ingeniería distinto, es decir la relación en peso de poliéster a termoplástico para ingeniería distinto es mayor que 1:1. Por consiguiente, la cantidad de poliéster puede variar entre
30 30 partes en peso y 91 partes en peso, y preferiblemente

1. de 48, a 70 partes en peso. Es de advertir que la cantidad mínima de copolímero de bloques necesaria para conseguir estas mezclas puede variar con el termoplástico para ingeniería particular.

5 La resina termoplástica para ingeniería distinta, el poliéster y el copolímero de bloques pueden mezclarse de cualquier modo que produzca el retículo entrelazado. Por ejemplo, la resina, el poliéster y el copolímero de bloques pueden disolverse en un disolvente común para todos, y coagularse por mezcla en un disolvente en que ninguno de los polímeros sea soluble. Pero un procedimiento particularmente útil es mezclar íntimamente los polímeros en forma de gránulos y/o polvo en un mezclador de alta cizalladura. "Mezclar íntimamente" significa mezclar los

10 polímeros con suficiente cizallamiento mecánico y energía térmica para asegurar que se consigue el entrelazado de los diversos retículos. La mezcla íntima se consigue típicamente empleando máquinas de amasado por extrusión de alto cizallamiento, tal como extrusoras de amasado de doble husillo y extrusoras de termoplásticos que tienen una relación L/D de al menos 20:1 y una relación de compresión de al menos 3 ó 4:1.

15

20

 La temperatura de mezcla o de tratamiento (T_p) se selecciona según los polímeros particulares de mezclar. Por ejemplo, cuando se mezclan en estado fundido los polímeros, en lugar de mezclarlos en solución, será necesario seleccionar una temperatura de tratamiento superior al punto de fusión del polímero de más alto punto de fusión. Además, como se explica después de modo más completo, la

25

30 temperatura de tratamiento puede elegirse también de modo

1 que permita la mezcla isoviscosa de los polímeros. La tem-
peratura de mezcla o de tratamiento puede elegirse entre
150°C y 400°C, y preferiblemente entre 230°C y 300°C.

5 Otro parámetro que es importante en la mezcla
en estado fundido para asegurar la formación de retículos
entrelazados es la igualación de las viscosidades del co-
polímero de bloques, el poliéster y la resina termoplásti-
ca para ingeniería distinta (mezcla isoviscosa) a la tem-
peratura y la tensión de cizallamiento del proceso de mez-
10 cla. Cuanto mejor sea la interdispersión de la resina pa-
ra ingeniería y el poliéster en el retículo del copolíme-
ro de bloques, mejor será la posibilidad de formación de
retículos entrelazados co-continuos por posterior enfria-
miento. Por lo tanto, se ha encontrado que cuando el co-
15 polímero de bloques tiene una viscosidad η poises a una
temperatura T_p y una velocidad de cizallamiento de 100
 s^{-1} , se prefiere que la resina termoplástica para ingenie-
ría y/o el poliéster tengan tal viscosidad a la temperatu-
ra T_p y a la velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} que
20 la relación de la viscosidad del copolímero de bloques di-
vidida por la viscosidad de la resina termoplástica para
ingeniería y/o el poliéster esté entre 0,2 y 4,0, y prefe-
riblemente entre 0,8 y 1,2. Por consiguiente, tal como se
usa aquí, mezclado isoviscoso significa que la viscosidad
25 del copolímero de bloques dividida por la viscosidad del
otro polímero o mezcla de polímeros a la temperatura T_p
y una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} está entre 0,2
y 4,0. Ha de advertirse también que, en el interior de
una extrusora hay una amplia distribución de velocidades
30 de cizallamiento. Por lo tanto, puede haber mezclado iso-

1 viscoso aunque las curvas de viscosidad de dos polímeros
difieran en alguna de las velocidades de cizallamiento.

5 En algunos casos, el orden de mezcla de los po-
límeros es crítico. Por consiguiente, se puede elegir mez-
clar el copolímero de bloques con el poliéster u otro po-
límero en primer lugar, y después mezclar la mezcla resul-
tante con el termoplástico para ingeniería distinto, o se
10 pueden simplemente mezclar todos los polímeros al mismo
tiempo. Hay muchas variantes del orden de mezcla que pue-
de emplearse, dando como resultado las mezclas de compo-
nentes múltiples de la presente invención. Es evidente
también que el orden de mezcla puede emplearse para igua-
lar mejor las viscosidades relativas de los varios polí-
meros.

15 El copolímero de bloques o la mezcla de copolí-
meros de bloques puede seleccionarse para igualar esencial-
mente la viscosidad de la resina termoplástica para inge-
niería y/o el poliéster. Opcionalmente, el copolímero de
bloques puede mezclarse con un aceite de amasado de cau-
20 cho o una resina suplementaria, tal como se describe más
adelante, para cambiar las características de viscosidad
del copolímero de bloques.

25 Las propiedades físicas particulares de los co-
polímeros de bloque son importantes para formar retícu-
los entrelazados co-continuos. Específicamente, los copo-
límeros de bloques más preferidos, cuando no están mezcla-
dos, no funden en el sentido ordinario al aumentar la tem-
peratura, ya que la viscosidad de estos polímeros es alta-
mente no newtoniana y tiende a aumentar sin límite a medi-
30 da que se acerca a tensión de cizallamiento cero. Además,

1 la viscosidad de estos copolímeros de bloques es también
relativamente insensible a la temperatura. Este comporta-
miento reológico y la inherente estabilidad térmica de los
copolímeros de bloque mejora su capacidad para conservar
5 su estructura reticular (dominio) en la masa fundida, de
modo que cuando se hacen las varias mezclas se forman re-
tículos entrelazados y continuos.

El comportamiento en cuanto a viscosidad de las
resinas termoplásticas para ingeniería y los poliésteres
10 por otro lado es más sensible a la temperatura que el de
los copolímeros de bloques. Por consiguiente, frecuente-
mente es posible seleccionar una temperatura de tratamien-
to T_p a la que las viscosidades del copolímero de bloques
y la resina para ingeniería distinta y/o el poliéster es-
15 tén en el intervalo requerido necesario para formar retí-
culos entrelazados. Opcionalmente, puede mezclarse pri-
mero un modificador de viscosidad, tal como se ha descri-
to anteriormente, con la resina termoplástica para ingenie-
ría o el poliéster, para conseguir la igualación de visco-
20 sidad necesaria.

La mezcla de copolímero de bloque parcialmente
hidrogenado, poliéster y resina termoplástica para inge-
niería distinta puede mezclarse con un aceite extendedor
de los usados ordinariamente en el tratamiento de caucho
25 y plásticos. Se prefieren especialmente los tipos de acei-
te que son compatibles con los bloques de polímero elastó-
mero del copolímero de bloque. Aunque son satisfactorios
los aceites de superiores contenidos en compuestos aromá-
ticos, se prefieren particularmente los aceites blancos
30 derivados de petróleo que tienen baja volatilidad y menos

1 de 50% de contenido de aromáticos, determinado por el método de gel, de arcilla (propuesta de método ASTM D 2007). Los aceites tienen preferiblemente un punto de ebullición inicial superior a 260°C.

5 La cantidad de aceite empleada puede variar entre 0 y 100 phr (phr = partes en peso por cien partes en peso de copolímero de bloques), y preferiblemente de 5 a 30 phr.

10 La mezcla de copolímero de bloques parcialmente hidrogenado, poliéster y resina termoplástica para ingeniería distinta puede mezclarse además con una resina. La resina adicional puede ser una resina mejorada del flujo tal como una resina de alfa-metil-estireno y una resina plastificante de bloques finales. Las resinas plastificantes
15 de bloques finales adecuadas incluyen las resinas de cumarona-indeno, los copolímeros de vinil-tolueno-alfa-metil-estireno, las resinas de poliindeno y las resinas de poliestireno de bajo peso molecular.

20 La cantidad de resina adicional puede variar entre 0 y 100 phr, y preferiblemente de 5 a 25 phr.

Además, la composición puede contener otros polímeros, cargas, reforzantes, antioxidantes, estabilizantes, ignífugos, agentes antibloqueo y otros ingredientes de mezcla de caucho y plástico.

25 Se citan ejemplos de cargas que pueden emplearse en la Modern Plastics Encyclopedia de 1971-1972, páginas 240-247.

30 Los reforzantes son también útiles en las mezclas de polímeros de la presente invención. Un reforzante puede definirse como un material que se añade a la matriz de

1 resina para mejorar la resistencia del polímero. La mayo-
ría de estos materiales reforzantes son productos inorgá-
nicos u orgánicos de alto peso molecular. Son ejemplos
5 de reforzantes las fibras de vidrio, el amianto, las fi-
bras de boro, fibras de carbono y de grafito, filamentos
cristalinos, fibras de cuarzo y de sílice, fibras cerámi-
cas, fibras de metal, fibras orgánicas naturales, y fibras
orgánicas sintéticas. Se prefieren especialmente las mez-
clas de polímeros reforzadas que contienen de 2 a 80 por
10 ciento en peso de fibras de vidrio, con respecto al peso
total de la mezcla reforzada resultante.

Las mezclas de polímeros de la invención pueden
emplearse como sustitutivos de metales y en aquellas apli-
caciones en las que se necesita un elevado rendimiento.

15 En los Ejemplos ilustrativos y el Ejemplo compa-
rativo dado a continuación, se prepararon diversas mezclas
de polímeros mezclando los polímeros en un extrusor Ster-
ling de 3,125 cm que tiene una boquilla Kenisc. El extru-
sor tiene una relación L/D de 24:1 y un tornillo con una
20 relación de compresión de 3,8:1.

A continuación se recogen los diversos materia-
les empleados en las mezclas:

- 25 1) Copolímero de bloques - un copolímero de bloques se-
lectivamente hidrogenado de acuerdo con el invento
que tiene una estructura S-EB-S.
- 2) Aceite - Aceite extendedor de caucho TUFFLO 6056.
- 3) Nylon 6 - poliamida PLASKON[®] 8207.
- 4) Nylon 6-12 - poliamida ZYTEL[®] 158.
- 30 5) Polipropileno - un polipropileno esencialmente isotác-
tico que tiene un índice de flujo de la masa fundida

- 1 de 5 (230°C/2,16 kg).
- 6) Poli(tereftalato de butileno) ("PTB") - resina VALCX[®]
310
- 7) Policarbonato - policarbonato MERLON[®] M-40
- 5 8) Poli(éter-sulfona) - 200 P.
- 9) Poliuretano - PELLETHANE[®] CPR.

Ejemplo ilustrativo I

10 Se prepararon diversas mezclas de polímeros de acuerdo con el presente invento. Una mezcla de dos copolímeros de bloques de un peso molecular superior e inferior se empleó en algunas mezclas de polímeros con el fin de igualar mejor la viscosidad con el PTB y/o otra resina termoplástica para ingeniería diferente. En algunas mezclas, se mezcló un aceite con el copolímero de bloques con el fin de igualar mejor las viscosidades. También se prepararon mezclas comparativas que no contenían un copolímero de bloques. Sin embargo, estas mezclas no se mezclaban entre sí fácilmente. Por ejemplo, la mezcla 68 que comprende exactamente PTB y nylon 6 no era susceptible de formar hebras. En contraste, en cada mezcla que contenía un copolímero de bloques, la mezcla de polímeros se realizó fácilmente y el extruido era de aspecto homogéneo. Además, en cada mezcla que contenía un copolímero de bloques, la polimezcla resultante tenía los retículos de interconexión continuos deseados como se estableció por los criterios antes descritos.

15

20

25

Las composiciones y resultados de los ensayos se presentan a continuación en las Tablas 1 y 2. Las composiciones se expresan en tanto por ciento en peso.

30

TABLA 1

| Mezcla Nº | 68 | 75 | 76 | 87 | 69 | 70 | 119 | 71 | 72 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Mezcla de copolímeros de bloques | | | 15,0 | 30,0 | 15,0 | 30,0 | 15,0 | 15,0 | 30,0 |
| Copolímeros de bloques con aceite | | 15,0 | 30,0 | | | | | | |
| Poli(tereftalato de butileno) | 50,0 | 63,7 | 52,5 | 75,0 | 63,7 | 52,5 | 75,0 | 63,7 | 52,5 |
| Poli(propileno) | | | | | | | | | |
| Nylon 6 | 50,0 | 21,3 | 17,5 | | | | | | |
| Policarbonato | | | | | | | | | |
| Poli(éter-sulfona) | | | | 25,0 | 21,3 | 17,5 | | | |
| Poliuretano | | | | | | | | | |
| Poliacetato | | | | | | | | | |
| Poli(acrilonitrilo-coestireno) | | | | | | | | | |
| Polímero fluorado | | | | | 25,0 | 21,3 | 17,5 | | |

TABLA 2

| Mezcla Nº | Tipo de polímero | % de copolímero de bloques | 1º | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------|------------------------|-------------------------------|-----|------|------|-----|----|-----|------|-----|-------|
| 68 | | 0 | 518 | 0,27 | 0,27 | - | 3 | 847 | 0,24 | 161 | 0,028 |
| 75 | Nylon 6 | 15 | 385 | 0,19 | 0,20 | - | 3 | 567 | 0,17 | 98 | 0,022 |
| 76 | | 30 | 266 | 0,14 | 0,14 | 266 | 4 | 371 | 0,12 | 84 | 0,015 |
| 87 | | 0 | 252 | | 0,26 | - | >1 | 728 | 0,25 | 245 | 0,047 |
| 68 | Poli(éter- sulfona) | 15 | 322 | 0,17 | 0,18 | - | 4 | 574 | 0,18 | 182 | 0,040 |
| 70 | | 30 | 189 | 0,10 | 0,10 | 189 | 6 | 308 | 0,10 | 84 | 0,018 |
| 119 | | 0 | | | | | | 697 | 0,22 | 147 | 0,029 |
| 71 | Polímero fluorado | 15 | 259 | 0,17 | 0,19 | - | 4 | 441 | 0,15 | 98 | 0,018 |
| 72 | | 30 | 168 | 0,09 | 0,10 | - | 7 | 266 | 0,08 | 49 | 0,010 |

TABLA 2 (continuación)

| Mezcla Nº | Tipo de polímero | % de copolímero de bloques | 10 | 11 | 12 | 13 | Impacto Izod | | | |
|--------------|------------------------|-------------------------------|------------|------|------|-----|--------------|------|---------|------|
| | | | | | | | a 23°C | | a - 7°C | |
| | | | | | | | 14 | 15 | 16 | 17 |
| 68 | | 0 | 186 | 6,09 | 0,31 | 115 | 0,29 | 0,23 | - | - |
| 75 | Nylon 6 | 15 | 92 | 7,17 | 0,19 | 93 | 0,53 | 0,48 | 6,47 | 0,47 |
| 76 | | 30 | 117 | 6,33 | 0,19 | 66 | 0,63 | 0,56 | 0,59 | 0,60 |
| 87 | | 0 | 194 | 5,52 | 0,14 | 120 | 0,27 | 0,32 | 2,25 | 0,30 |
| 68 | Poli(éter- sulfona) | 15 | 185 | 5,79 | 0,15 | 103 | 0,54 | 0,56 | 0,44 | 0,47 |
| 70 | | 30 | 154 125 | 6,09 | 0,13 | 58 | 0,52 | 0,53 | 0,69 | 0,48 |
| 119 | | 0 | 172 | 5,94 | 0,07 | 102 | 0,51 | 0,52 | 0,42 | 0,58 |
| 71 | Polímero fluorado | 15 | 149 | 6,39 | 0,07 | 87 | 0,51 | 0,48 | 0,40 | 0,55 |
| 72 | | 30 | 75 | 6,05 | 0,07 | 51 | 0,76 | 0,95 | 2,57 | 0,50 |
| | | | 96 | | | | | | | |

TABLA 2 (continuación)

| Mezcla Nº | Tipo de polímero | % de copolímero de bloques | 1º | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------|------------------|-------------------------------|-----|------|------|-----|----|-----|------|-----|-------|
| 88 | | 0 | NB | 0,26 | 0,25 | 574 | NB | 840 | 0,24 | 217 | 0,029 |
| 73 | Policarbonato | 15 | NB | 0,21 | 0,20 | 448 | NB | 658 | 0,19 | 70 | 0,024 |
| 74 | | 30 | NB | 0,15 | 0,15 | 308 | NB | 378 | 0,14 | 84 | 0,019 |
| 89 | | 0 | 484 | 0,29 | 0,28 | - | 3 | 826 | 0,23 | 182 | 0,042 |
| 77 | Poliacetal | 15 | 315 | 0,23 | 0,21 | 351 | 3 | 560 | 0,18 | 119 | 0,022 |
| 78 | | 30 | 238 | 0,15 | 0,14 | 175 | 5 | 490 | 0,12 | 70 | 0,015 |
| 90 | | 0 | NB | 0,16 | 0,15 | 322 | NB | 441 | 0,13 | 91 | 0,015 |
| 79 | Poliuretano | 15 | NB | 0,12 | 0,12 | 259 | NB | 329 | 0,10 | 70 | 0,010 |
| 80 | | 30 | 140 | 0,08 | 0,08 | 161 | 4 | 189 | 0,06 | 35 | 0,005 |

TABLA 2 (continuación)

| Mezcla N ^o | Tipo de polímero | % de copolímero de bloques | Impacto Izod | | | | | | | |
|--------------------------|------------------|-------------------------------|--------------|------|-------|-----|---------|------|---------|------|
| | | | 10 | 11 | 12 | 13 | a. 23°C | | a. -7°C | |
| | | | | | | | 14 | 15 | 16 | 17 |
| 88 | | 0 | 126 | 5,38 | 0,10 | 130 | 0,48 | 0,49 | 0,49 | 0,21 |
| 73 | Policarbonato | 15 | 122 | 6,64 | 0,09 | 104 | 0,86 | 0,90 | 0,87 | 0,89 |
| 74 | | 30 | 169 | 5,27 | 0,69 | 75 | 4,07 | 1,23 | 0,94 | 0,39 |
| 89 | | 0 | 159 | 6,49 | 0,137 | 116 | 0,12 | 0,13 | 0,29 | 0,29 |
| 77 | Poliacetil | 15 | 149 | 5,80 | 0,113 | 94 | 0,27 | 0,30 | 0,29 | 0,28 |
| 78 | | 30 | 94 | 5,52 | 0,111 | 61 | 0,42 | 0,43 | 0,37 | 0,36 |
| 90 | | 0 | 171 | 6,27 | 0,13 | 97 | 1,87 | 1,12 | 0,69 | 1,17 |
| 79 | Poliuretano | 15 | 100 | 6,75 | 0,13 | 76 | 0,86 | 1,07 | 0,82 | 0,64 |
| 80 | | 30 | 64 | 5,79 | 0,16 | 42 | 5,78 | 5,40 | 0,95 | 0,70 |

1. (*) Encabezamientos de la columna de datos:
1. Tracción en la rotura, kg/cm^2
 2. Módulo de Young, $\text{kg/cm}^2 \times 10^5$
 3. Relación de esfuerzo y formación, $\text{kg/cm}^2 \times 10^5$
 5. Límite elástico, kg/cm^2
 5. % de alargamiento
 6. Máximo, kg/cm^2
 7. Módulo, $\text{kg/cm}^2 \times 10^5$
 8. Máximo, kg/cm^2
 10. Módulo, $\text{kg/cm}^2 \times 10^5$
 10. Temperatura de termodistorsión, $^{\circ}\text{C}$.
 11. Expansión lineal, $\times 10^{-5}$ cm por cm por $^{\circ}\text{C}$.
 12. Absorción de agua, %
 13. Dureza Rockwell, R $\#$
 15. Extremo de entrada, julios/cm.
 15. Extremo muerto, julios/cm.
 16. Extremo de entrada, julios/cm.
 17. Extremo muerto, julios/cm.

20 Los resultados de las mezclas anteriores indican la presencia de propiedades no evidentes para las mezclas. Por ejemplo, examinando la relación del aumento relativo en la resistencia al impacto Izod (a 23°C) frente a la disminución relativa en la temperatura de termodistorsión para las mezclas de polímeros cuando el porcentaje del copolímero de bloques crece de 0% a 15% a una relación fija 3:1 de PTB a termoplástico para ingeniería

25 diferentes, puede verse que se obtienen valores mucho mayores que los esperados. Un experto en la técnica esperaría típicamente que este valor fuera positivo y menor que 1. Sin embargo, para mezclas que contienen un po-

30

1 li(éter-sulfona), policarbonato y poliacetal, las rela-
ciones son 17, 17 y 13 respectivamente.

Ejemplo ilustrativo II

5 Se prepararon diversas mezclas adicionales de
acuerdo con el presente invento de forma similar a las
del Ejemplo I ilustrativo. Las diferentes mezclas están
presentes a continuación en la Tabla 3. En todos los ca-
sos, las polimezclas resultantes poseían la estructura de
retículo de interconexión deseado.

10

15

20

25

30

12048

TABLA 3 (continuación)

| Mezcla Nº | 62 | 63 | 91 | 92 | 105 | 106 | 122 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Mezcla de copolímeros de bloques | | | 15,0 | 30,0 | 15,0 | 30,0 | |
| Copolímeros de bloques con aceite | 14,0 | 14,0 | | | | | 7,0 |
| Poli(tereftalato de butileno) | 43,0 | 21,5 | 21,3 | 17,5 | 21,3 | 17,5 | 23,2 |
| Polipropileno | 43,0 | 64,5 | | | | | 69,8 |
| Nylon 6 | | | | | 63,7 | 52,5 | |
| Policarbonato | | | 63,7 | 52,5 | | | |
| Poliacetato | | | | | | | |
| Poli(acrilonitrilo-co-estireno) | | | | | | | |

TABLA 3 (continuación)

| Mezcla Nº | 140 | 145 | 157 | 158 | 169 | 191 | 200 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Mezcla de copolímeros de bloques | | 15,0 | | | 30,0 | 15,0 | 15,0 |
| Copolímeros de bloques con aceite | 30,0 | | 15,0 | 30,0 | | | |
| Poli(tereftalato de butileno) | 17,5 | 21,2 | 21,2 | 17,5 | 17,5 | 34,0 | 42,5 |
| Poli(propileno) | 52,5 | 63,8 | | | 52,5 | 51,0 | 42,5 |
| Nylon 6 | | | | | | | |
| Policarbonato | | | | | | | |
| Poliacetil | | | | | | | |
| Poli(acrilonitrilo-co-estireno) | | | 63,8 | 52,5 | | | |

1 Ejemplo Comparativo I

Se prepararon también diversas mezclas de polímeros que no contenían el copolímero de bloques objeto del invento y están presentes en la Tabla 4. Como regla general, las mezclas de polímeros no se preparaban fácilmente y no eran estructuralmente estables en masa fundida.

10

15

20

25

30

1

REIVINDICACIONES

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

15

20

25

30

1ª.- Un procedimiento para la preparación de una composición que contiene un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado, caracterizado porque (a) 4 a 40 - partes en peso de un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado que comprende al menos dos bloques de polímero terminal A de un monoalquenilareno que tiene un peso molecular medio de 5.000 a 125.000, y al menos un bloque de polímero intermedio B de un dieno conjugado que tiene un peso molecular medio de 10.000 a 300.000, en el que los bloques de polímero terminal A constituyen de 3 a 55% en peso del copolímero de bloques y no más del 25% de los dobles enlaces de areno de los bloques de polímero A y al menos 80% de los enlaces dobles alifáticos de los bloques de polímero B han sido reducidos por hidrogenación, se mezclan a una temperatura de tratamiento entre 150°C y 400°C con (b) un poliéster termoplástico que tiene una estrutura generalmente cristalina y un punto de fusión por encima de 120°C, y con (c) 5 a 48 partes en peso de, al menos una resina termoplástica para ingeniería diferente - que se selecciona del grupo que consiste en poliamidas, poliolefinas, poli(éteres arílicos), poli(aril-sulfonas), policarbonatos, resinas de acetal, poliuretanos termoplás

1 - ticos, termoplásticos halogenados y resinas de nitrilo, -
siendo mayor que 1:1 la relación en peso del poliéster -
(b) a la resina termoplástica para ingeniería (c) de tal
manera que se forme una polimezcla en la que al menos dos
5 de los polímeros formen unos con otros retículos interco-
nectados al menos parcialmente continuos.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 1ª, caracterizado porque la relación de la -
viscosidad del copolímero de bloques dividida por la vis-
10 cosidad del poliéster, la resina termoplástica para inge-
niería diferente o la mezcla del poliéster y la resina -
termoplástica para ingeniería diferente está entre 0,2 y
4,0 a la temperatura de tratamiento y a un régimen de ci-
zallamiento de 100 s^{-1} .

15 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 2ª, caracterizado porque la relación de visco-
sidad de la viscosidad del copolímero de bloques dividida
por la viscosidad del poliéster, la resina termoplástica
para ingeniería diferente o la mezcla del poliéster y la
20 resina termoplástica para ingeniería diferente está entre
0,8 y 1,2 a la temperatura de tratamiento y a un régimen
de cizallamiento de 100 s^{-1} .

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una -
cualquiera de las reivindicaciones 1ª-3ª, caracterizado -
25 porque la resina termoplástica diferente se mezcla prime-
ro con un modificador de la viscosidad antes de mezclarla
con el poliéster y el copolímero de bloques, siendo este -
modificador de viscosidad polióxido de (2,6-dimetil-1,4-
-fenileno), o una mezcla de polióxido de (2,6-dimetil-1,4-
30 -fenileno) con poliestireno.

1 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, caracterizado porque el modificador de la viscosidad se emplea en una cantidad de 10 a 50 partes en peso por 100 partes en peso de la resina termoplástica para ingeniería, y el copolímero de bloques y la resina termoplástica para ingeniería diferente se emplean en una cantidad de 8 a 20 partes en peso y de 10 a 35 partes en peso, respectivamente.

5
10 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-5ª, caracterizado porque los bloques de polímero A tienen un peso molecular medio numérico de 7.000 a 60.000, los bloques de polímero B tienen un peso molecular medio numérico de 30.000 a 150.000, y los bloques de polímero terminal A constituyen de 10 a 30% en peso del copolímero de bloques.

15 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-6ª, caracterizado porque menos del 5% de los enlaces dobles de areno de los bloques de polímero A y al menos el 99% de los enlaces dobles alifáticos de los bloques de polímero B han sido reducidos por hidrogenación.

20 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-7ª, caracterizado porque el poliéster es poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno) o poli(tereftalato de butileno) que tiene un peso molecular medio en el intervalo de 20.000 a 25.000.

25 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-8ª, caracterizado porque el poliéster es un homopolímero de pivalolactona o

30

1 un copolímero de nivalilactona con no más de 50% en moles de otra beta-propiolactona, teniendo este polímero o copolímero un peso molecular medio superior a 20.000 y un punto de fusión superior a 120°C.

5 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-8ª, caracterizado porque el poliéster es una policaprolactona.

10 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-10ª, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería diferente tiene un punto de fusión cristalina entre 100°C y 350°C.

15 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11ª, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería diferente es una poliolefina que tiene un peso molecular medio superior a 10.000.

13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12ª, caracterizado porque el punto de fusión cristalina aparente de la poliolefina está entre 140°C y 250°C.

20 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12ª, caracterizado porque la poliolefina es un polietileno que tiene una cristalinidad por encima del 75% y una densidad entre 0,94 y 1,0 kg/l.

25 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12ª, caracterizado porque la poliolefina es un polietileno que tiene una cristalinidad por encima de 35% y una densidad entre 0,90 y 0,94 kg/l.

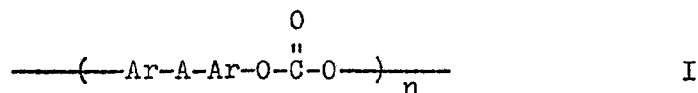
30 16ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12ª, caracterizado porque la poliolefina es polipropileno isotáctico.

1 17ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12ª, caracterizado porque la poliolefina es poli(1-buteno).

5 18ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12ª, caracterizado porque la poliolefina es un homopolímero de 4-metil-1-penteno que tiene un punto de fusión cristalina entre 240 y 250°C y una densidad relativa entre 0,80 y 0,85.

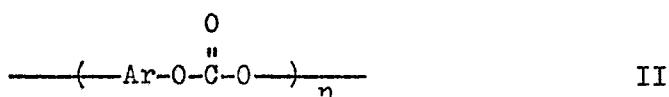
10 19ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-10ª, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería diferente es una poliamida que tiene un peso molecular medio numérico por encima de 10.000.

15 20ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-10ª, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería es un policarbonato que tiene la fórmula general:



20

o



25

en la que Ar representa un grupo fenileno o un grupo alcohol, alcoxi, halógeno o fenileno sustituido con nitro, A representa un enlace carbono-carbono o un grupo alcoholideno, cicloalcoholideno, alcoholeno, cicloalcoholeno, azo, imino, azufre, oxígeno, sulfóxido o sulfona, y n es al menos 2.

30

21ª.- Un procedimiento de acuerdo con una -

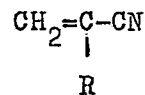
1 -cualquiera de las reivindicaciones 1ª-10ª, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería es un homo polímero de formaldehído o de trioxano.

5 22ª.- Un procedimiento de acuerdo con una - cualquiera de las reivindicaciones 1ª-10ª, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería es un copo límero de poliacetal.

10 23ª.- Un procedimiento de acuerdo con una - cualquiera de las reivindicaciones 1ª-10ª, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería es un homo polímero o copolímero derivado de tetrafluoroetileno, clo rotrifluoroetileno, bromotrifluoroetileno, fluoruro de vi nilideno y cloruro de vinilideno.

15 24ª.- Un procedimiento de acuerdo con una - cualquiera de las reivindicaciones 1ª-10ª, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería es una re- sina de nitrilo que tiene un contenido de mononitrilo ole- fínicamente insaturado en alfa., beta mayor que 50% en pe- so.

20 25ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei- vindicación 24ª, caracterizado porque el mononitrilo ole- fínicamente insaturado es alfa, beta tiene la fórmula ge- neral:



25 en la que R representa hidrógeno, un grupo alcohol, que - tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un halógeno.

30 26ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION QUE CONTIENE UN COPOLIMERO DE BLOQUES PARCIALMENTE HIDROGENADO".

1

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.

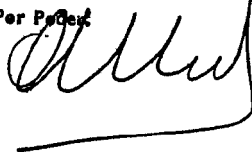
5

Madrid, 26.ENE.1979

P.A.

Fernando de Elizaburu

Per Probat



10

15

20

25

30

24019

MJA