

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES

11	NUMERO	469.411
21	FECHA DE PRESENTACION	3- Mayo-1.978

10 AI

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y especificaciones
de la Memoria adjunta.
PATENTE DE ESPAÑA

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 794.198	32 FECHA 5-5-77	33 PAIS E.U.A.
---	--------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCIÓN
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION QUE CONTIENE UN COPOLIMERO DE BLOQUES".

61 SOLICITANTE (S)
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.
(K 41 82 SPA IV)

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

62 INVENTOR (ES)
William Peter Gergen y Sol Davison.

63 TITULAR (ES)

64 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE MELABURU MARQUEZ (P.-68.725)

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 terminal constituyen de 8 a 55%
en peso del copolímero de bloques, y no más del 25% de los
10 dobles enlaces de areno de los bloques A de polímero y al
menos el 80% de los dobles enlaces alifáticos de los blo-
ques B de polímero se han reducido por hidrogenación.

 Las resinas termoplásticas para ingeniería son
un grupo de polímeros que tienen un equilibrio de propieda-
15 des que comprenden resistencia mecánica, rigidez, resisten-
cia al impacto y estabilidad dimensional a largo plazo que
las hacen útiles como materiales estructurales. Las resinas
termoplásticas para ingeniería son especialmente atracti-
vas como sustitutos de los metales, por la reducción de pe-
20 so que puede conseguirse frecuentemente, por ejemplo en apli-
caciones para automoción.

 Para una aplicación particular, una sola resina
termoplástica puede no ofrecer la combinación de propieda-
des deseada y, por lo tanto, son interesantes los medios de
25 corregir esta deficiencia. Un modo particularmente atrayen-
te es mezclar dos o más polímeros (que individualmente tie-
nen las propiedades buscadas) para dar un material con la
combinación deseada de propiedades. Esta solución ha tenido
éxito en casos limitados, por ejemplo en la mejora de la re-
30 sistencia al impacto de resinas termoplásticas, por ej. po-

1 -liestireno, polipropileno y poli(cloruro de vinilo), usando
procedimientos especiales de mezclado o aditivos con este
fin. En general, sin embargo, la mezcla de resinas termo-
plásticas no ha sido un modo adecuado de permitir combinar,
5 en un sólo material, las características individuales de-
seables de dos o más polímeros. Por el contrario, se ha en-
contrado frecuentemente que tal mezcla da como resultado
la combinación de las peores características de cada uno
de ellos, obteniéndose un material de propiedades tan de-
10 ficientes que no es de valor práctico ni comercial. Las ra-
zones de este fallo están bastante bien comprendidas, y se
deben en parte al hecho de que según la termodinámica la
mayor parte de las combinaciones de pares de polímeros no
son miscibles, aunque se conocen varias excepciones nota-
15 bles. Lo que es más importante, la mayoría de los políme-
ros se adhieren deficientemente unos con otros. Como resul-
tado, las superficies de contacto entre dominios de los
componentes (a causa de su inmiscibilidad) representan áreas
de intensa debilidad en las mezclas, y, por lo tanto, pro-
20 porcionan defectos y grietas naturales que dan como resul-
tado un fácil fallo mecánico. Por ello, se dice que la ma-
yoría de los pares de polímeros son "incompatibles". En al-
gunos casos la expresión compatibilidad se usa como sinóni-
mo de miscibilidad, pero compatibilidad se usa aquí en un
25 sentido más general que describe la capacidad de combinarse
dos polímeros uno con otro para lograr resultados beneficio-
sos, y puede o no implicar una miscibilidad.

Un método que puede usarse para evitar este proble-
ma en las mezclas de polímeros es "compatibilizar" los dos
30 polímeros mezclando con ellos un tercer componente, denomi-

1 --nado frecuentemente "agente compatibilizante", que tiene
una naturaleza de doble solubilidad para los dos polímeros
a mezclar. Se obtienen ejemplos de este tercer componente
en los copolímeros de bloque o de injerto. Como resultado
5 de esta característica, este agente se sitúa en la superfi-
cie de contacto entre componentes, y aumenta notablemente
la adhesión de interfase y por lo tanto aumenta la estabi-
lidad frente a la separación en fases brutas.

La invención cubre un medio de estabilizar mez-
10 clas de multipolímeros que es independiente del procedimien-
to de compatibilización de la técnica anterior, y no se li-
mita a la necesidad de unas características restrictivas
de doble solubilidad. Los materiales usados con este fin
son copolímeros de bloques especiales capaces de una auto-
15 rreticulación térmicamente reversible. Su acción en la pre-
sente invención no es la imaginada por el concepto usual
de compatibilización, como demuestra la capacidad general
de estos materiales para comportarse de modo similar para
una amplia gama de componentes de mezcla que no se adaptan
20 a los requerimientos de solubilidad del concepto anterior.

Ahora, la invención proporciona una composición
que contiene un copolímero de bloques parcialmente hidroge-
nado que comprende al menos dos bloques A de polímero ter-
minales de un monoalquencil-areno que tiene un peso molecu-
25 lar 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, en la
que los bloques terminales A de polímero constituyen de 8 a
55% en peso del copolímero de bloque, y no más del 25% de
30 los dobles enlaces de areno de los bloques de polímero A y

1 al menos el 80% de los dobles enlaces alifáticos de los bloques de polímero B se han reducido por hidrogenación, composición que se caracteriza porque comprende:

5 (a) de 4 a 40 partes en peso del copolímero de bloque parcialmente hidrogenado;

(b) un policarbonato que tiene un punto de fusión superior a 120°C,

10 (c) de 5 a 48 partes en peso de al menos una resina termoplástica para ingeniería distinta seleccionada del grupo que consta de poliamidas, poliolefinas, poliésteres termoplásticos, poli(aril-éteres), poli(aril-sulfonas), resinas de acetal, poliuretanos termoplásticos, termoplásticos halogenados, y resinas de nitrilo,

15 en la que la relación en peso del policarbonato a la resina termoplástica para ingeniería distinta es mayor que 1:1, para formar una polimezcla en la que al menos dos de los polímeros forman entre sí retículos entrelazados continuos al menos parciales.

20 El copolímero de bloques de la invención actúa eficazmente como estabilizante mecánico o estructural que entrelaza los varios retículos de la estructura del polímero e impide la posterior separación de los polímeros durante su tratamiento y uso posterior. Como se define de modo más completo más adelante, la estructura resultante de la polimezcla (notación abreviada de "mezcla de polímeros")
25 es la de al menos dos retículos entrelazados continuos parciales. Esta estructura entrelazada da como resultado una polimezcla dimensionalmente estable que no se desestratifica por extrusión y uso posterior.

30 Para producir mezclas estables es necesario que

1 al menos dos de los polímeros tengan retículos continuos
al menos parciales que se entrelazan entre sí. Preferible-
mente, el copolímero de bloques y al menos otro polímero
5 tienen estructuras parciales de retículos entrelazados con-
tinuos. En un caso ideal, todos los polímeros tendrían re-
tículos completos continuos que se entrelazarían entre sí.
Un retículo continuo parcial significa que una parte del
polímero tiene una estructura en fase reticulada continua,
mientras que la otra parte tiene una estructura en fase
10 dispersa. Preferiblemente, una proporción principal (mayor
de 50% en peso) del retículo continuo parcial es continua.
Como puede verse fácilmente, es posible una gran variedad
de estructuras de mezclas, ya que la estructura del políme-
ro en la mezcla puede ser completamente continua, completa-
15 mente dispersa, o parcialmente continua y parcialmente dis-
persa. Aún más, la fase dispersa de uno de los polímeros
puede estar dispersada en un segundo polímero y no en un
tercer polímero. Para ilustrar algunas de las estructuras,
se enumeran a continuación las varias combinaciones de es-
20 estructuras de polímeros posibles, en las que todas las es-
tructuras son completas, contrariamente a las estructuras
parciales. Hay implicados tres polímeros (A, B y C). El
subíndice "c" significa una estructura continua, mientras
que el subíndice "d" significa una estructura dispersa. Así
25 pues, la denominación "A_cB" significa que el polímero A es
continuo con el polímero B, y la denominación "B_dC" signi-
fica que el polímero B está disperso en el polímero C, etc:

30

4058

1	$A_c B$	$A_c C$	$B_c C$
	$A_d B$	$A_c C$	$B_c C$
	$A_c B$	$A_c C$	$B_d C$
	$B_d A$	$A_c C$	$B_c C$
5	$B_d C$	$A_c B$	$A_c C$
	$C_d A$	$A_c B$	$A_c C$
	$C_d B$	$A_c B$	$A_c C$

Mediante la práctica del invento, es posible mejorar un tipo de propiedad física de la mezcla compuesta, al tiempo que no se provoca un deterioro importante de otra propiedad física. Anteriormente, esto no ha sido siempre posible. Por ejemplo, anteriormente se esperaba que al añadir un caucho amorfo, tal como un caucho de etileno-propileno, a un polímero termoplástico para mejorar la resistencia al impacto, se obtendría necesariamente una mezcla compuesta que tendría una temperatura de distorsión térmica (TDT) significativamente reducida. Esto es resultado del hecho de que el caucho amorfo forma partículas individuales en la composición y el caucho, casi por definición, tiene una TDT excesivamente baja, alrededor de la temperatura ambiente. Sin embargo, en la presente invención es posible mejorar significativamente la resistencia al impacto, al tiempo que no se perjudica la temperatura de distorsión. Aún más sorprendentemente, como se muestra en los Ejemplos ilustrativos que siguen, en algunos casos la temperatura de distorsión térmica aumenta sorprendentemente a medida que aumenta la cantidad de los copolímeros de bloques objeto de la invención, siendo dicho fenómeno totalmente inesperado para un experto en la técnica.

1 Esta aptitud para hacer mezclas de polímeros a medida, con el fin de conseguir un equilibrio de propiedades muy mejorado, no se ha enseñado en la técnica anterior.

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
10 mezcla de 5 a 90 partes en peso de policarbonato con 90 a 5 partes en peso de un termoplástico para ingeniería distinto.

15 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
20 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.

25 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.

30 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

1 la constitución química de cada uno de los bloques de polí-
mero. Así pues, los copolímeros de bloque pueden ser linea-
les, radiales o ramificados. Los métodos de preparación de
tales polímeros son conocidos en la técnica. La estructura
5 de los polímeros está determinada por sus métodos de poli-
merización. Por ejemplo, se obtienen polímeros lineales
por introducción en secuencia de los monómeros deseados en
el recipiente de reacción cuando se usan iniciadores tales
como litio-alcoholes o dilitio-estilbena, o copulando un
10 copolímero de bloque de dos segmentos con un agente de co-
pulación difuncional. Pueden obtenerse estructuras ramifi-
cadas, por el contrario, usando agentes de copulación ade-
cuados que tengan una funcionalidad de tres o más con res-
pecto a los polímeros precursores. El acoplamiento puede
15 efectuarse con agentes de copuladores multifuncionales, ta-
les como dihalo-alcanos o -alquenos y divinil-benceno, así
como ciertos compuestos polares, tales como halogenuros de
silicio, siloxanos o ésteres de alcoholes monohidroxilados
con ácidos carboxílicos. La presencia de cualquier residuo
20 de copulación en el polímero puede ignorarse para una ade-
cuada descripción de los polímeros que forman parte de las
composiciones de esta invención. Igualmente, en sentido ge-
nérico, pueden ignorarse también las estructuras específi-
cas. La invención se aplica especialmente al uso de políme-
ros hidrogenados selectivamente que tienen la configuración,
25 antes de la hidrogenación, de las siguientes especies típi-
cas:

poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SBS)

poliestireno-poliisopreno-poliestireno (SIS)

poli(alfa-metilestireno)-polibutadieno-poli(alfa-

1 metilestireno), y

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 homopolímeros de un monoalquencil-areno y copolímero de un
10 monoalquencil-areno con un dieno conjugado, siempre que en los bloques A de polímero predominen individualmente las unidades de monoalquencil-areno. La expresión "monoalquencil-areno" se usará en el sentido de incluir especialmente es-
15 tireno y sus análogos y homólogos, incluyendo alfa-metilestireno y estirenos sustituidos en el anillo, particularmente 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
20 como butadieno o isopreno, y copolímeros 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 butadieno, se prefiere que
25 entre el 35 y el 55 por ciento molar de las unidades de butadieno condensado en el bloque de polímero de butadieno tengan la configuración 1,2-. Así, cuando se hidrogena tal bloque, el producto resultante es, o se parece, un bloque de copolímeros regular de etileno y buteno-1 (EB). Si el dieno conjugado empleado es isopreno, el producto hidrogenado re-
30 sultante es un bloque de copolímeros regular de etileno y

1 propileno (EP), o se parece al mismo.

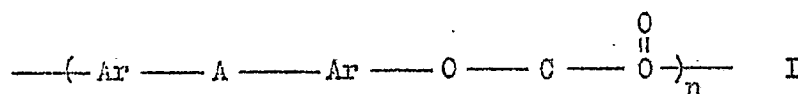
La hidrogenación de los copolímeros de bloques
precursores se efectúa preferiblemente usando un cataliza-
dor que comprende los productos de reacción de un compues-
5 to de alcohol-aluminio con carboxilatos o alcóxidos de ní-
quel o cobalto, en condiciones tales que se hidrogenan de
modo sustancialmente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

Los pesos moleculares medios de los bloques indi-
15 viduales pueden variar entre ciertos límites. El copolímero
de bloques presente en la composición según la invención
tiene al menos dos bloques A de polímero terminales de un
monoalquenil-areno, que tienen un peso molecular promedio
en número de desde 5.000 a 125.000, preferiblemente de 7.000
20 a 60.000, y al menos un bloque B de polímero intermedio de
un dieno conjugado que tiene un peso molecular promedio en
número de desde 10.000 a 300.000, preferiblemente de 30.000
a 150.000. El método más exacto de determinar estos pesos
moleculares son los métodos de recuento de tritio o las me-
25 didas 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 policarbonatos que pueden estar presentes en

1 las composiciones de acuerdo con la invención son de las fórmulas generales



5

y



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

15

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

20

25

30

En las fórmulas I y II citadas, Ar y A son preferiblemente p-fenileno e isopropilideno, respectivamente.

Este policarbonato se prepara haciendo reaccionar para,

1 - para'-isopropilidendifenol con fosgeno y se vende con la
 marca de fábrica LEXAN[®] y con la marca de fábrica MERLON[®].
 Este policarbonato comercial tiene un peso molecular de
 alrededor de 18.000 y una temperatura de fusión de más de
 5 230°C. Pueden prepararse otros policarbonatos haciendo
 reaccionar otros compuestos dihidroxilados, o mezclas de
 compuestos dihidroxilados, con fosgeno. Los compuestos di-
 hidroxilados pueden incluir compuestos dihidroxilados ali-
 fáticos, aunque para lograr las mejores propiedades a alta
 10 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.

15 La expresión "resina termoplástica para ingenie-
 ría distinta" se refiere a las resinas termoplásticas para
 ingeniería diferentes de las comprendidas por los presen-
 tes policarbonatos en las composiciones según la invención.

20 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

1. Poliolefinas
- 25 2. Poliésteres termoplásticos
3. Poli(aril-éteres y poli(aril-sulfonas)
4. Poliamidas
5. Resinas de acetal.
6. Poliuretanos termoplásticos
- 30 7. Termoplásticos halogenados

1 8. Resinas de nitrilos.

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 policarbonato y la resina termoplástica para ingeniería es la "viscosidad en estado fundido" obtenida empleando un reómetro capilar de funcionamiento 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) en el punto de fusión cristalina aparente o la temperatura de transición vítrea se establece de modo que la resina pueda tratarse en un equipo de velocidad de cizallamiento de baja a media a ni-

1 veles comerciales de temperaturas de 340°C o menos.

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

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

Las poliolefinas si están presentes en las composiciones según la invención son cristalinas o cristalizables. 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 particularmente útiles incluyen el polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno isotáctico, poli(1-buteno), poli(4-metil-1-penteno), y los copolímeros de 4-metil-1-penteno con alfa-olefinas lineales o ramificadas. Una estructura cristalina o cristalizable es importante para que el polímero sea capaz de formar una estructura continua con los demás polímeros de la mezcla 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, el punto de fusión cristalina aparente puede ser superior a 100°C, preferiblemente entre 100°C y 250°C, y más preferiblemente entre 140°C y 250°C. La preparación de estas varias poliolefinas es muy conocida. Véase como texto general "Olefin Polymers", Volumen 14, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" páginas 217-335 (1967).

Cuando se emplea un polietileno de alta densidad, tiene una cristalinidad aproximada de más del 75% y una den

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

Cuando se emplea un polipropileno, es el llamado
polipropileno isotáctico, y no el polipropileno atáctico.
El peso molecular promedio en número del polipropileno em-
10 pleado puede ser superior a 100.000. El polipropileno puede
prepararse usando métodos de la técnica anterior. Dependien-
do del catalizador específico y de las condiciones de poli-
merización empleadas, el polímero producido puede contener
moléculas atácticas, así como isotácticas, sindiotácticas
15 o las llamadas de estereobloque. Pueden separarse éstas por
extracción selectiva con disolventes, para dar productos de
bajo contenido de material atáctico que cristaliza de modo
más completo. Los polipropilenos comerciales preferidos se
preparan generalmente usando un catalizador sólido, crista-
20 lino, insoluble en hidrocarburos, hecho de una composición
de tricloruro de titanio y un compuesto de alcoholo-alumi-
nio, por ej. cloruro de trietil-aluminio o cloruro de die-
til-aluminio. Si se desea, el polipropileno empleado es un
copolímero que contiene cantidades pequeñas (de 1 a 20 por
25 ciento en peso) de etileno u otra alfa-olefina como comonó-
mero.

El poli(1-buteno) tiene preferiblemente una es-
estructura isotáctica. Los catalizadores usados para preparar
poli(1-buteno) son preferiblemente compuestos organometáli-
cos denominados comúnmente catalizadores de Ziegler-Natta.
30

1 -Un catalizador típico es el producto de la 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 he-
5 xano. Las operaciones de fabricación, en todas las fases de
la formación del polímero, se efectúan de tal modo que se
garantice una exclusión rigurosa de agua, incluso en tra-
zas.

Una poliolefina muy adecuada es el poli(4-metil-
10 -1-penteno). El poli(4-metil-1-penteno) tiene un punto de
fusión cristalino aparente de entre 240 y 250°C y una den-
sidad relativa de entre 0,80 y 0,85. El 4-metil-1-penteno
monómero se fabrica comercialmente por dimerización de pro-
pileno catalizada con metal alcalino. La homopolimerización
15 de 4-metil-1-penteno con catalizadores de Ziegler-Natta se
describe en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technolo-
gy, volumen suplemento, páginas 789-792 (2ª edición, 1971).
No obstante, el homopolímero isotáctico del 4-metil-1-pen-
teno tiene ciertos defectos técnicos, tales como fragili-
20 dad y transparencia inadecuada. Por lo tanto, el poli(4-me-
til-1-penteno) disponible en el comercio es realmente un
copolímero con pequeñas proporciones de otras alfa-olefi-
nas, juntamente con la adición de sistemas estabilizantes
adecuados de oxidación y de la masa fundida. Estos copolí-
25 meros se describen en la Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemi-
cal Technology, volumen suplemento, págs. 792-907 (2ª edi-
ción, 1971), y están disponibles con la marca de fábrica
resina TPX[®]. Las alfa-olefinas típicas son alfa-olefinas
lineales que tienen de 4 a 18 átomos de carbono. Las resi-
30 nas adecuadas son copolímeros de 4-metil-1-penteno con

1 -de 0,5 a 30% en peso de una alfa-olefina lineal.

Si se desea, la poliolefina es una mezcla de varias poliolefinas. Sin embargo, la poliolefina más preferida es el polipropileno isotáctico.

5 Los poliésteres termoplásticos, si están presentes en las composiciones según la invención, tienen en general estructura cristalina, un punto de fusión de más de 120°C, y son termoplásticos y no termoendurecibles.

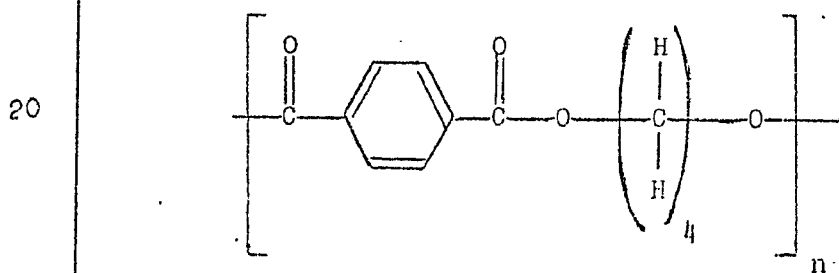
10 Un grupo particularmente útil de poliésteres son los poliésteres termoplásticos preparados condensando un ácido dicarboxílico o los derivados de alcohol inferior, éster halogenuro de ácido o anhídrido del mismo, con un glicol, según métodos muy conocidos en la técnica.

15 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 sebá-
20 cico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido p-carboxifenacético, p,p'-dicarboxidifenilo, p,p'-dicarboxidifenilsulfona, ácido p-carboxifenoxiacético, ácido p-carboxifenoxipropiónico, ácido p-carboxifenoxibutírico, ácido p-carboxifenoxivalérico, ácido p-carboxifenoxihexanoico, p,p'-
25 -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.

30 Los glicoles adecuados para preparar los poliésteres incluyen los alcoholenglicoles de cadena recta de 2

1 a 12 átomos de carbono, tales como etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,6-hexilenglicol, 1,10-decanetilenglicol, 1,12-dodecanetilenglicol. Los glicoles aromáticos pueden estar sustituidos total o parcialmente. Los compuestos dihidroxilados aromáticos adecuados incluyen el p-xililenglicol, pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, o derivados sustituidos con alcohol de estos compuestos. Otro glicol adecuado es el 1,4-ciclohexano-dimetanol. Los glicoles preferidos especialmente son los alcoholenglicoles 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 dimetilo o ácido tereftálico, y tiene la fórmula general

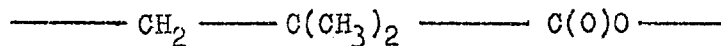


25 donde n varía de 70 a 140. El peso molecular promedio del poli(tereftalato de butileno) varía preferiblemente entre 20.000 y 25.000.

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

1 Otros poliésteres útiles incluyen los ésteres
 celulósicos. Los ésteres celulósicos termoplásticos emplea-
 dos aquí se usan ampliamente como materiales para moldeo,
 recubrimiento y formadores de película, y son bien conoci-
 5 dos. Estos materiales incluyen las formas termoplásticas
 sólidas del nitrato de celulosa, acetato de celulosa (por
 ej. diacetato de celulosa, triacetato de celulosa), butira-
 to de celulosa, acetato-butirato de celulosa, propionato
 de celulosa, tridecanoato de celulosa, carboximetilcelulo-
 10 sa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa y la hidroxietilcelu-
 losa acetilada, como se describe en las páginas 25-28 de
 Modern Plastics Encyclopedia, 1971-72, y en las referen-
 cias allí mencionadas.

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



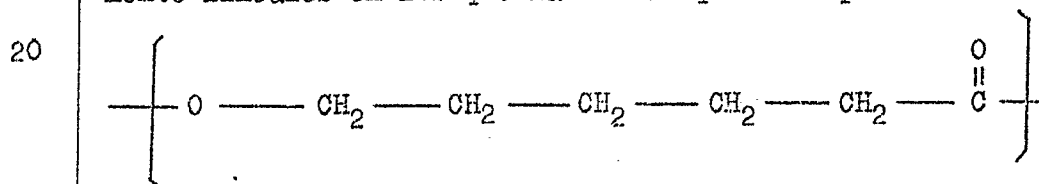
20 es decir unidades derivadas de pivalolactona. Preferible-
 mente, el poliéster es un homopolímero de pivalolactona.
 No obstante, se incluyen también los copolímeros de piva-
 lolactona con no más de 50 moles por ciento, y preferible-
 mente no más de 10 moles por ciento, de otras beta-propio-
 25 lactonas, tales como beta-propiolactona, alfa, alfa-dietil-
 -beta-propiolactona, y alfa-metil-alfa-etil-beta-propiolac-
 tona. La expresión "beta-propiolactonas" se refiere a beta-
 -propiolactona (2-oxetanona) y a derivados de la misma que
 no llevan ningún sustituyente en el átomo de carbono beta
 30 del anillo de lactona. Las beta-propiolactonas preferidas

1 -son las que contienen un átomo de carbono terciario o cua-
 ternario en posición alfa con respecto al grupo carbonilo.
 Se prefieren especialmente las alfa, alfa-dialcohol-beta-
 -propiolactonas en las que cada uno de los grupos alcohol
 5 tiene independientemente de uno a cuatro átomos de carbono.
 Son ejemplos de monómeros útiles:

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

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

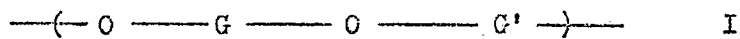
Otro poliéster útil es una policaprolactona. Las
 poli(ϵ -caprolactonas) preferidas son polímeros sustancial-
 mente lineales en los que la unidad que se repite es



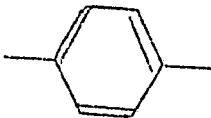
Estos polímeros tienen propiedades similares a
 las polipivalolactonas y pueden prepararse por un mecanis-
 25 mo de polimerización similar.

Diversos poli(aril-poliéteres) son también úti-
 les como resinas termoplásticas para ingeniería. Los poli-
 (aril-poliéteres) que pueden estar presentes en la compo-
 sición de acuerdo con la invención incluyen los polímeros
 30 termoplásticos lineales compuestos de unidades que se repi-

1 -ten que tienen la fórmula



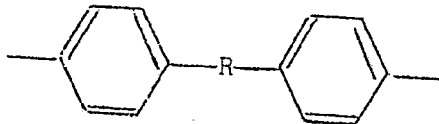
5 donde G es el resto de un fenol dihidroxilado seleccionado del grupo que consta de



II

10

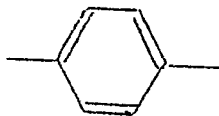
y



III

15

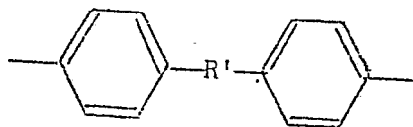
donde R representa un enlace entre átomos de carbono aromá-
 ticos, ---O--- , ---S--- , ---S---S--- , o un radical di-
 valente de hidrocarburo que tiene de 1 a 18 átomos de car-
 20 bono inclusive, y G' es el resto de un compuesto dibromo o
 diyodobencenoide seleccionado del grupo que consta de



IV

25

y



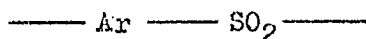
V

30

4058

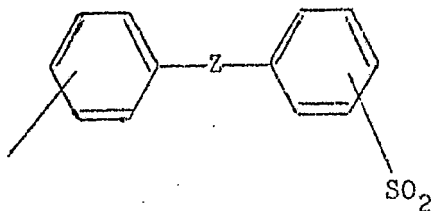
1 donde R' representa un enlace entre átomos de carbono aromáticos, — O —, — S —, — S — S —, o un radical
 de hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 18 átomos de
 carbono inclusive, con las condiciones de que cuando R es
 5 — O —, R' es distinto de — O —; cuando R' es
 — O —, R es distinto de — O —; cuando G es II,
 G' es V, y cuando G' es IV, G es III. Los poliarilen-poli-
 éteres de este tipo muestran excelentes propiedades físicas,
 así como una excelente estabilidad térmica, oxidativa y
 10 química. Los poli(aril-poliéteres) están disponibles con
 la marca de fábrica ARYLON[®], (Poliaril-éteres), que tie-
 nen una temperatura de fusión de entre 280°C y 310°C.

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



en las que Ar es un radical aromático divalente y puede va-
 20 riar de unidad a unidad en la cadena de polímero (para for-
 mar copolímeros de diversas clases). Las poli(sulfonas)
 termoplásticas tienen generalmente al menos algunas unida-
 des de la estructura

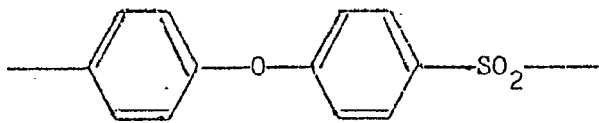
25



30

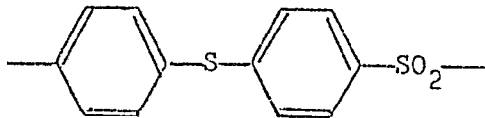
en la que Z es oxígeno o azufre o el resto de un diol aro-
 mático tal como un 4,4'-bis-fenol. Un ejemplo de tal poli-

1 (sulfona) tiene unidades que se repiten de fórmula:



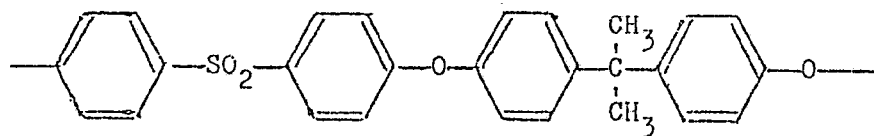
5

otro tiene unidades que se repiten de fórmula



10

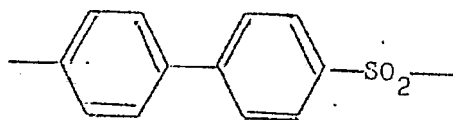
y otros tienen unidades que se repiten de fórmula



15

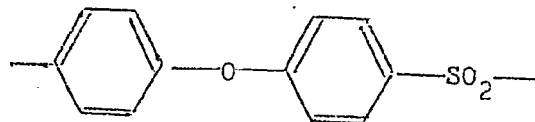
o unidades copolimerizadas en varias proporciones, de fórmula

20



y

25

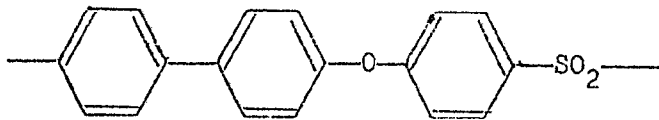


30

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

4058

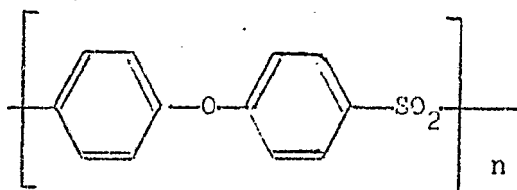
1



5

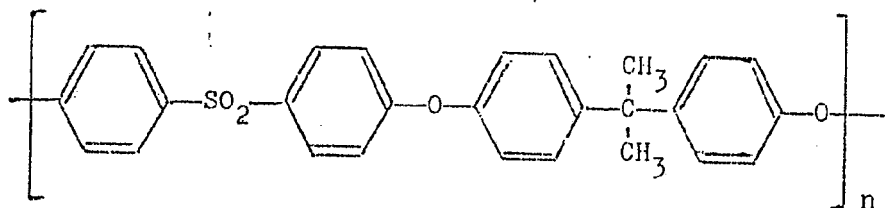
Las poli(éter-sulfonas) que tienen unidades que se repiten de la estructura siguiente:

10



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

15



20

son también útiles como resinas termoplásticas para ingeniería.

25

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 polimerizando un ácido monoamino-monocarboxílico o una lactama interna del mismo que tiene al menos dos átomos de carbono entre los grupos amino y de ácido carboxílico; o polimerizando proporciones sustancialmente equimolares de una diamina que contiene al menos dos átomos de carbono entre los grupos

30

1 amino y un ácido dicarboxílico; o polimerizando un ácido
mono-aminocarboxílico o una lactama interna del mismo según
se ha definido anteriormente, juntamente con proporciones
sustancialmente equimolares de una diamina y un ácido di-
5 carboxílico. El ácido dicarboxílico puede usarse en forma
de un derivado funcional del mismo, por ejemplo un éster.

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

Como ejemplos de dichos ácidos mono-aminomonocar-
boxílicos o lactamas de los mismos pueden citarse los com-
puestos que contienen de 2 a 16 átomos de carbono entre
15 los grupos amino y de ácido carboxílico, formando dichos
átomos de carbono un anillo con el grupo $-CO-NH-$ en el ca-
so de una lactama. Como ejemplos particulares de los áci-
dos aminocarboxílicos y las lactamas, pueden citarse el áci-
do ϵ -aminocaproico, la butirolactama, pivalolactama, ca-
20 prolactama, capril-lactama, enantolactama, undecanolactama,
dodecanolactama y los ácidos 3- y 4-aminobenzoico.

Los ejemplos de las diaminas citadas son las dia-
minas de fórmula general $H_2N(CH_2)_nNH_2$, donde n es un núme-
ro entero de 2 a 16, tales como trimetilendiamina, tetrame-
25 tilendiamina, pentametilendiamina, octametilendiamina, de-
cametilendiamina, dodecametilendiamina, hexadecametilendi-
amina, y especialmente hexametilendiamina.

También son ejemplos las diaminas alquiladas en
30 un átomo de carbono, por ej. la 2,2-dimetilpentametilendi-

1 -amina y la 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina. Otras
diaminas que pueden citarse como ejemplos son las diaminas
aromáticas, por ej. la p-fenilendiamina, 4,4'-diaminodife-
nil-sulfona, 4,4'-diaminodifenil-éter, y 4,4'-diaminodife-
5 nil-sulfona, 4,4'-diaminodifenil-éter y 4,4'-diaminodife-
nilmetano; y las diaminas cicloalifáticas, por ejemplo el
diaminodiciclohexilmetano.

Los ácidos dicarboxílicos citados pueden ser aro
máticos, por ejemplo ácidos isoftálico y tereftálico. Los
10 ácidos dicarboxílicos preferidos son de fórmula HOOC.Y.COOH ,
donde Y representa un radical alifático divalente que con-
tiene al menos 2 átomos de carbono, y son ejemplos de tales
ácidos el ácido sebácico, ácido octadecanodioico, ácido su-
bérico, ácido azelaico, ácido undecanodioico, ácido glutá-
15 rico, ácido pimélico, y especialmente 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:

20 Polihexametilen-adipamida (nylon 6:6)
polipirrolidona (nylon 4)
policaprolactama (nylon 6)
poliheptolactama (nylon 7)
(policapril-lactama) (nylon 8)
25 polinonanolactama (nylon 9)
poliundecanolactama (nylon 11)
polidodecanolactama (nylon 12)
polihexametilen-azelaamida (nylon 6:9)
polihexametilen-sebacamida (nylon 6:10)
30 polihexametilen-isoftalamida (nylon 6:iP)

1 polimetaxilililenadipamida (nylon MKD:6)
poliamida de hexamtilen-diamida y ácido n-dode-
canodioico (nylon 6:12)

5 poliamida de dodecametilendiamina y ácido n-dode-
canodioico (nylon 12:12)

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

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

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

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

15 hexamtilen-adipamida/hexamtilen-azelaamida
(nylon 6:6/6:9)

hexamtilen-adipamida/hexamtilen-azelaamida/ca-
prolactama (nylon 6:6/6:9/6).

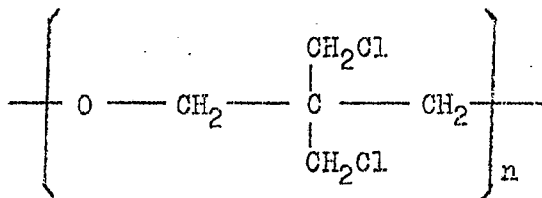
20 También es útil el nylon 6:3. Esta poliamida es
el producto del éster dimetílico de ácido tereftálico y
una mezcla de trimetil-hexamtilendiamina isómera.

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

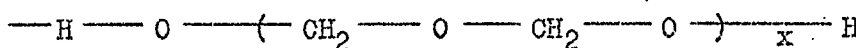
25 Los pesos moleculares promedios en número de las
poliamidas pueden ser superiores a 10.000.

Las resinas de acetal que pueden estar presentes
en las composiciones de acuerdo con la invención incluyen
los homopolímeros de poliacetales de alto peso molecular
hechos polimerizando formaldehído o trioxano. Estos homo-
30 polímeros de poliacetal están disponibles en el comercio

1 - con la marca de fábrica de DELRIN[®]. Una resina de tipo
 poliéter relacionada está disponible con la marca de fábrica
 5 ca de PENTON[®] y tiene la estructura



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

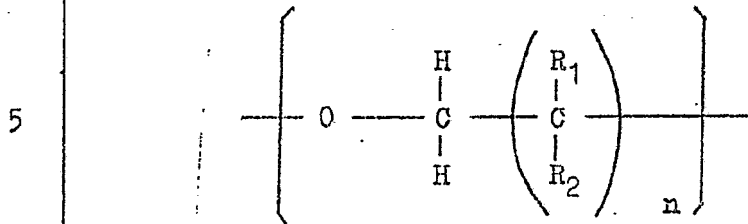


15 donde los grupos terminales se derivan de proporciones controladas de agua, y la x indica un número grande (preferiblemente 1500) de unidades de formaldehido unidas en secuencia de "cabeza a cola". Para aumentar la resistencia térmica y química, los grupos terminales se convierten típicamente en ésteres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

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

30 Celanese tiene disponible en el comercio un copolímero de formaldehido y óxido de etileno con la marca de fábrica de CELCON[®], que es útil en las mezclas de la presente invención. Estos copolímeros tienen típicamente una

1 -estructura que comprende unidades que se repiten que tie-
nen la fórmula



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

15 El formaldehido y el trioxano pueden copolimeri-
zarse con otros aldehidos, éteres cíclicos, compuestos vi-
níficos, cetenas, carbonatos cíclicos, epóxidos, isociana-
tos y éteres. Estos compuestos incluyen el óxido de etile-
no, 1,3-dioxolano, 1,3-dioxano, 1,3-dioxepeno, epiclorhi-
drina, óxido de propileno, óxido de isobutileno y óxido de
estireno.

20 También pueden emplearse poliuretanos, conocidos
además como resinas de isocyanatos, como resina termoplás-
tica para ingeniería, siempre que sean termoplásticos y no
termoendurecibles. Son adecuados, por ejemplo, los poliure-
tanos formados a partir de toluendi-isocianato (TDI) o de-
25 fenil-metano-4,4-di-isocianato (MDI) y una amplia gama de
polioles, tales como polioxietilenglicol, polioxipropilen-
glicol, poliésteres terminados en hidróxilo, polioxietilen-
-oxipropilenglicoles.

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

1 -fábrica PELETHANE ^(R) CPR.

Otro grupo de termoplásticos de ingeniería útiles incluyen los termoplásticos halogenados que tienen una estructura esencialmente cristalina y un punto de fusión de más de 120°C. Estos termoplásticos halogenados incluyen los homopolímeros y copolímeros derivados de tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno, bromotrifluoroetileno, fluoruro de vinilideno y cloruro de vinilideno.

10 Politetrafluoroetileno (PTFE) es el nombre dado a polímeros completamente fluorados de fórmula química básica $\text{---}(\text{---CF}_2\text{---CF}_2\text{---})_n$ 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 disponible PTFE comercial con la marca de fábrica TEFLON ^(R) y con la marca de fábrica FLUON ^(R). También se dispone de policlorotrifluoroetileno (PCTFE) y polibromotrifluoroetileno (PBTFE) en altos pesos moleculares, y pueden emplearse en la presente invención.

20 Son polímeros halogenados especialmente preferidos los homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilideno. Los homopolímeros de poli(fluoruro de vinilideno) son los polímeros parcialmente fluorados de fórmula química $\text{---}(\text{---CH}_2\text{---CF}_2\text{---})_n$. Estos polímeros son polímeros lineales tenaces con un punto de fusión cristalina de 170°C. Se dispone del homopolímero comercial con la marca de fábrica KYNAR ^(R). La expresión "poli(fluoruro de vinilideno)" tal como se usa aquí, se refiere no sólo a los homopolímeros normalmente sólidos de fluoruro de vinilideno, sino también a los copolímeros normalmente sólidos de fluoruro de vinilideno que contienen al menos 50% en moles de unida

30

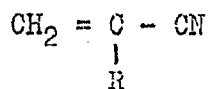
1 des de fluoruro de vinilideno polimerizado, preferiblemen-
te al menos 70% en moles de fluoruro de vinilideno, y más
preferiblemente al menos 90% en moles. Son comonomeros ade-
cuados las olefinas halogenadas que contienen hasta 4 áto-
5 mos de carbono, por ejemplo el diclorodifluoroetileno, simé-
trico, el fluoruro de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro
de vinilideno, perfluoropropeno, perfluorobutadieno, clo-
rotrifluoroetileno, tricloroetileno y tetrafluoroetileno.

Otro grupo útil de termoplásticos halogenados in-
10 cluye los homopolímeros y copolímeros derivados de cloruro
de vinilideno. Se prefieren especialmente los copolímeros
cristalinos de cloruro de vinilideno. Los copolímeros de
cloruro de vinilideno normalmente cristalino que son útiles
en la presente invención son los que contienen al menos
15 70% en peso de cloruro de vinilideno, juntamente con 30% o
menos de un monómero monoetilénico copolimerizable. Son
ejemplos de tales monómeros el cloruro de vinilo, acetato
de vinilo, propionato de vinilo, acrilonitrilo, acrilatos
de alcohol y aralcohol que tienen grupos alcohol y aral-
20 cohilo de hasta alrededor de 8 átomos de carbono, el ácido
acrílico, la acrilamida, los éteres vinil-alcohólicos, las
vinil-alcohol-cetonas, la acroleína, los éteres de alilo y
otros, butadieno y cloropropeno. También pueden emplearse
ventajosamente composiciones ternarias conocidas. Son re-
25 presentativos de tales polímeros los compuestos de al me-
nos 70% en peso de cloruro de vinilideno con el resto cons-
tituido, por ejemplo, por acroleína y cloruro de vinilo,
ácido acrílico y acrilonitrilo, acrilatos de alcohol y me-
tacrilatos de alcohol, acrilonitrilo y butadieno, acrilo-
30 nitrilo y ácido itacónico, acrilonitrilo y acetato de vini-

1 -lo, 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 éte-
 res de vinilo y cloruro de vinilo. También se conocerán po-
 5 límeros cuaternarios de composición monómera similar. Son
 particularmente útiles para los fines de la presente inven-
 ción los copolímeros de desde 70 a 95% en peso de cloruro
 de vinilideno siendo el resto cloruro de vinilo. Tales co-
 polímeros pueden contener cantidades y tipos convencionales
 10 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 políme-
 ros normalmente cristalinos en combinación con otros modi-
 15 ficadores polímeros, por ej. los copolímeros de etileno-ace-
 tato de vinilo, estireno-anhídrido maleico, estireno-acri-
 lonitrilo y polietileno.

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

25 Los mononitrilos alfa, beta olefínicamente no sa-
 turados comprendidos aquí tienen la estructura



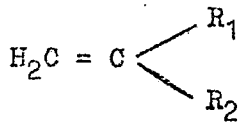
30 donde R es hidrógeno, un grupo alcoholilo que tiene de 1 a 4

1 átomos de carbono, o un halógeno. Tales compuestos inclu-
 2 yen acrilonitrilo, alfa-bromoacrilonitrilo, alfa-fluoroacri-
 3 lonitrilo, metacrilonitrilo y etacrilonitrilo. Los nitrilo-
 4 los olefínicamente no saturados más preferidos son el acri-
 5 lonitrilo y el metacrilonitrilo y sus mezclas.

Estas resinas de nitrilo pueden dividirse en va-
 6 rias clases sobre la base de la complejidad. La estructura
 7 molecular más sencilla es un copolímero al azar, predomi-
 8 nantemente acrilonitrilo o metacrilonitrilo. El ejemplo
 9 más común es un copolímero de estireno-acrilonitrilo.
 10 También se conocen los copolímeros de bloques de acriloni-
 11 trilo, en los que alternan largos segmentos de poliacrilo-
 12 nitrilo con segmentos de poliestireno, o de polimetacri-
 13 lato de metilo.

14 La polimerización simultánea de más de dos copo-
 15 límeros produce un interpolímero, o en el caso de tres com-
 16 ponentes, un terpolímero. Se conoce un gran número de como-
 17 números. Estos incluyen alfa-olefinas de desde 2 a 8 áto-
 18 mos de carbono, por ej. etileno, propileno, isobutileno,
 19 buteno-1-, penteno-1, y sus derivados sustituidos por haló-
 20 geno o un radical alifático, representados por cloruro de
 21 vinilo y cloruro de vinilideno; monómeros de hidrocarburo
 22 aromático monovinilidénicos de fórmula general

25



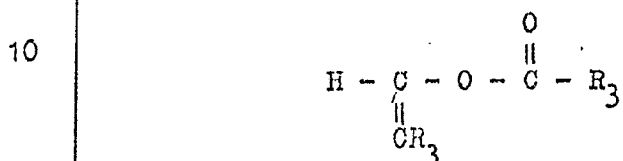
30

donde R_1 es hidrógeno, cloro o metilo, y R_2 es un radical
 26 aromático de 6 a 10 átomos de carbono que también puede
 27 contener sustituyentes, tales como grupos halógeno y alco-
 28

4058

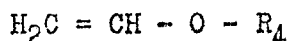
1 -hilo unidos al núcleo aromático, por ej. estireno, alfa-me-
 tilestireno, vinil-tolueno, alfa-cloroestireno, ortocloro-
 estireno, para-cloroestireno, meta-cloroestireno, orto-me-
 5 -til-estireno, parametil-estireno, etil-estireno, isopropil-
 -estireno, dicloroestireno y vinil-naftaleno. Son comonóme-
 ros especialmente preferidos el isobutileno y el estireno.

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



donde R_3 está seleccionado del grupo que comprende hidróge-
 no, grupos alcoholo de desde 1 a 10 átomos de carbono, gru-
 15 pos arilo de desde 6 a 10 átomos de carbono incluyendo los
 átomos de carbono en sustituyentes de alcoholo en el ani-
 llo; por ej. formiato de vinilo, acetato de vinilo, propio-
 nato de vinilo y benzoato de vinilo.

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

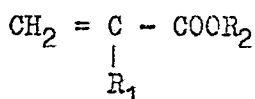


donde R_4 es un grupo alcoholo de desde 1 a 8 átomos de car-
 25 bono, un grupo arilo de desde 6 a 10 átomos de carbono, o
 un radical alifático monovalente de desde 2 a 10 átomos de
 carbono, radical alifático que puede ser hidrocarburo o
 que contiene oxígeno, por ej. un radical alifático con en-
 laces de éter, y puede contener también otros sustituyen-
 30 tes, tales como halógeno y carbonilo. Los ejemplos de estos

1 -éteres de vinilo monómeros incluyen el éter de vinil-metil-
 lo, éter de vinil-etilo, éter de vinil-n-butilo, éter de
 vinil-2-cloroetilo, éter de vinil-fenilo, éter de vinil-iso
 5 butilo, éter de vinil-ciclohexilo, éter de p-butyl-ciclo-
 hexilo, éter de vinilo o p-clorofenil-glicol.

Otros comonómeros son los comonómeros que contie-
 nen una función mono- o dinitrilo. Los ejemplos de estos in-
 cluyen metilen-glutaronitrilo, (2,4-dicianobuteno-1), cian-
 10 nuro de vinilideno, crotonitrilo, fumarodinitrilo, maleodi-
 nitrilo.

Otros comonómeros incluyen los ésteres de ácidos
 carboxílicos olefínicamente no saturados, preferiblemente
 los ésteres de alcohol inferior de ácidos carboxílicos al-
 15 fa, beta olefínicamente no saturados, y más preferidos los
 ésteres que tienen la estructura:



20 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-
 holo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono. Los compuestos
 de este tipo incluyen el acrilato de metilo, acrilato de
 etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y alfa-
 25 -cloroacrilato de metilo. Los más preferidos son el acri-
 lato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo y
 metacrilato de etilo.

Otra clase de resinas de nitrilo son los copolí-
 meros de injerto que tienen un esqueleto polímero sobre el
 que están unidas o injertadas ramificaciones de otra cade-
 30

1 na polímera. En general, el esqueleto se preforma en una
reacción separada. El poliacrilonitrilo puede injertarse
con cadenas de estireno, acetato de vinilo, o metacrilato
de metilo, por ejemplo. El esqueleto puede constar de uno,
5 dos, tres o más componentes, y las ramificaciones injerta-
das pueden estar compuestas de uno, dos, tres o más comonó-
meros.

Los productos más prometedores son los copolíme-
ros de nitrilo que están parcialmente injertados sobre un
10 sustrato cauchoide preformado. Este sustrato considera el
uso de un componente de caucho sintético o natural tal co-
mo polibutadieno, isopreno, neopreno, cauchos de nitrilo,
cauchos naturales, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno,
copolímeros de etileno-propileno, y cauchos clorados que
15 se usan para reforzar o hacer más tenaz el polímero. Este
componente cauchoide puede incorporarse en el polímero que
contiene nitrilo por cualquiera de los métodos que son muy
conocidos por los expertos en la técnica, por ej. por poli-
merización directa de monómeros, injerto de la mezcla de
20 monómeros de acrilonitrilo sobre el esqueleto de caucho, o
mezclas físicas del componente cauchoide. Se prefieren es-
pecialmente las mezclas de polímeros derivadas mezclando un
copolímero de injerto del acrilonitrilo y comonómero sobre
el esqueleto de caucho con otro copolímero de acrilonitri-
25 lo y el mismo comonómero. Los termoplásticos basados en
acrilonitrilo son frecuentemente mezclas de polímeros de un
polímero de injerto y un homopolímero no injertado.

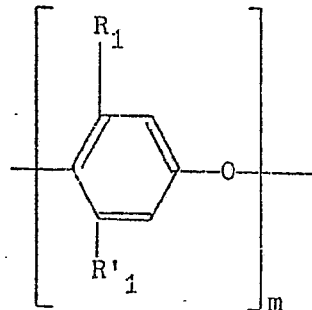
Los ejemplos comerciales de resinas de nitrilo
incluyen la resina BAREX ^(R) 210, una resina de alto conte-
30 nido de nitrilo basada en acrilonitrilo que contiene más

1 de 65% de nitrilo, y resina LOPAC[®] que contiene más de
70% de nitrilo, del que tres cuartas partes se derivan de
metacrilonitrilo.

5 Para igualar mejor las características de visco-
sidad de la resina termoplástica para ingeniería, el poli-
carbonato y el copolímero de bloques, a veces es útil mez-
clar primero la resina termoplástica para ingeniería dis-
tinta con un modificador de viscosidad, antes de mezclar
la mezcla resultante con el policarbonato y el copolímero
10 de bloques. Los modificadores de viscosidad adecuados tie-
nen una viscosidad relativamente alta, una temperatura de
fusión de más de 230°C, y tienen una viscosidad que no es
muy sensible a los cambios de temperatura. Los ejemplos de
modificadores de viscosidad adecuados incluyen el polióxi-
do de (2,6-dimetil-1,4-fenileno) y las mezclas de polióxi-
do de (2,6-dimetil-1,4-fenileno) y las mezclas de polióxi-
do de (2,6-dimetil-1,4-fenileno) con poliestireno.

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

20



25

en la que R_1 es un sustituyente monovalente seleccionado
del grupo que consta de hidrógeno, radicales de hidrocar-
buro exentos de un átomo de carbono alfa terciario, radi-
30

1 -cales de hidrocarburos halogenados que tienen al menos 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
5 carbono alfa terciarios alifáticos, y radicales de halo-
hidrocarbonoxi que tienen al menos dos átomos de carbono en-
tre el átomo de halógeno y el núcleo de fenol y que están
exentos de átomos de carbono alfa terciarios alifáticos;
R₁ es el mismo que R₂ y puede ser además halógeno; m es un
10 número entero igual a al menos 50, por ej. de 50 a 800 y
preferiblemente 150 a 300. Se incluyen entre estos políme-
ros preferidos los polímeros que tienen un peso molecular
en el intervalo de entre 6.000 y 100.000, preferiblemente
40.000. Preferiblemente, el poli(óxido de fenileno) es po-
15 lióxido de (2,6-dimetil-1,4-fenileno).

Comercialmente, el poli(óxido de fenileno) está
disponible en forma de mezcla con resina de estireno. Es-
tas mezclas comprenden típicamente entre 25 y 50% en peso
de unidades de poliestireno, y pueden obtenerse con la mar-
20 ca resina termoplástica NORYL[®]. El peso molecular prefe-
rido cuando se emplea una mezcla de poli(óxido de fenile-
no)/poliestireno está entre 10.000 y 50.000, y preferible-
mente alrededor de 30.000.

La cantidad de modificador de viscosidad emplea-
25 da depende fundamentalmente de la diferencia entre las vis-
cosidades del copolímero de bloques y la resina termoplás-
tica para ingeniería a la temperatura T_p. Las cantidades
pueden estar comprendidas entre 0 y 100 partes en peso de
modificador de viscosidad por 100 partes en peso de resina
30 termoplástica para ingeniería, y preferiblemente de 10 a 50

1 partes en peso por 100 partes de resina termoplástica para
ingeniería. /

5 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
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 copolímero de
10 bloques y los demás componentes solubles, y la estructura
polimera que queda (que comprende la resina termoplástica
para ingeniería y el policarbonato) tiene aún la forma y
la continuidad del objeto moldeado o extruído y esté intac-
ta estructuralmente sin alabeo ni desestratificación, y el
15 disolvente a reflujo no lleva ninguna materia en partículas
insoluble. Si se cumplen estos criterios, tanto las fases
extraída como no extraída están entrelazadas y son conti-
nuas. La fase no extraída debe ser continua porque está
geométrica y mecánicamente intacta. La fase extraída tiene
20 que haber sido continua antes de la extracción, ya que la
extracción cuantitativa de una fase dispersa de una matriz
insoluble es altamente improbable. Finalmente, tiene que
haber presentes retículos entrelazados para que haya fases
continuas simultáneas. Asimismo, la confirmación de la con-
25 tinuidad de la fase no extraída puede confirmarse por exa-
men microscópico. En las mezclas de la presente invención
que tienen más de dos componentes, la naturaleza entrela-
zante y la continuidad de cada fase separada puede estable-
cerse por extracción selectiva.

30

En el segundo método, se mide una propiedad mecá-

1 nica tal como el módulo de tracción, y se compara con el
esperado de un sistema supuesto en el que cada fase conti-
nua distribuida isotrópicamente contribuye a una parte de
la respuesta mecánica, en proporción a su fracción de compo-
5 sición en volumen. La correspondencia de los dos valores
indica la presencia del retículo entrelazado, mientras que,
si el retículo entrelazado no está presente, el valor medio
es diferente del valor predicho.

10 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 pro-
porciones relativas de los polímeros se muestran a conti-
nuación en partes en peso (comprendiendo la mezcla total
100 partes):

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

20 El policarbonato está presente en una cantidad
mayor que la cantidad del termoplástico para ingeniería
distinto, es decir la relación en peso de policarbonato a
termoplástico para ingeniería distinto es mayor que 1:1.
Por consiguiente, la cantidad de policarbonato puede va-
25 riar entre 30 partes en peso y 91 partes en peso, y prefe-
riblemente 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.

30 La resina termoplástica para ingeniería distinta,

1 el policarbonato y el copolímero de bloques pueden mezclarse de cualquier modo que produzca el retículo entrelazado. Por ejemplo, la resina, el policarbonato y el copolímero de bloques pueden disolverse en un disolvente común para
5 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 po-
10 límeros 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
15 al menos 3 ó 4:1.

La temperatura de mezcla o de tratamiento (T_p) se selecciona según los polímeros particulares de mezclar.
20 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 temperatura de tratamiento puede elegirse también de modo que
25 permita la mezcla isoviscosa de los polímeros. La temperatura de mezcla o de tratamiento puede elegirse entre 150°C y 400°C, y preferiblemente entre 230°C y 300°C.

Otro parámetro que es importante en la mezcla en
30 estado fundido para asegurar la formación de retículos en-

1 -entrelazados es la igualación de las viscosidades del copolí-
mero de bloques el policarbonato y la resina termoplástica
para ingeniería distinta (mezcla isoviscosa) a la tempera-
tura y la tensión de cizallamiento del proceso de mezcla.

5 Cuanto mejor sea la interdispersión de la resina para inge-
niería y el policarbonato en el retículo del copolímero de
bloques, mejor será la posibilidad de formación de retícu-
los entrelazados co-continuos por posterior enfriamiento.

10 Por lo tanto, se ha encontrado que cuando el copolímero 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 ingeniería y/o el policar-
bonato tengan tal viscosidad a la temperatura T_p y a la ve-
locidad de cizallamiento de 100 s^{-1} que la relación de la

15 viscosidad del copolímero de bloques dividida por la visco-
sidad de la resina termoplástica para ingeniería y/o el po-
licarbonato esté entre 0,2 y 4,0, y preferiblemente entre
0,8 y 1,2. Por consiguiente, tal como se usa aquí, mezcla-
do isoviscoso significa que la viscosidad del copolímero de

20 bloques dividida por la viscosidad del otro polímero o mez-
cla de polímeros a la temperatura T_p y una velocidad de ci-
zallamiento de 100 s^{-1} está entre 0,2 y 4,0. Ha de adver-
tirse también que, en el interior de una extrusora hay una
amplia distribución de velocidades de cizallamiento. Por

25 lo tanto, puede haber mezclado isoviscoso aunque las cur-
vas de viscosidad de dos polímeros difieran en alguna de
las velocidades de cizallamiento.

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 policarbonato u otro

30

4058

1 polímero en primer lugar, y después mezclar la mezcla re-
sultante con el termoplástico para ingeniería distinto, o
se pueden simplemente mezclar todos los polímeros al mismo
tiempo. Hay muchas variantes del orden de mezcla que puede
5 emplearse, dando como resultado las mezclas de componentes
múltiples de la presente invención. Es evidente también que
el orden de mezcla puede emplearse para igualar mejor las
viscosidades relativas de los varios polímeros.

10 El copolímero de bloques o la mezcla de copolíme-
ros de bloques puede seleccionarse para igualar esencial-
mente la viscosidad de la resina termoplástica para ingenie-
ría y/o el policarbonato. Opcionalmente, el copolímero de
bloques puede mezclarse con un aceite de amasado de caucho
o una resina suplementaria, tal como se describe más adelan-
15 te, para cambiar las características de viscosidad del co-
polímero de bloques.

Las propiedades físicas particulares de los copo-
limeros de bloque son importantes para formar retículos en-
trelazados co-continuos. Específicamente, los copolímeros
20 de bloques más preferidos, cuando no están mezclados, no
funden en el sentido ordinario al aumentar la temperatura,
ya que la viscosidad de estos polímeros es altamente no new-
toniana y tiende a aumentar sin límite a medida que se acer-
ca a tensión de cizallamiento cero. Además, la viscosidad
25 de estos copolímeros de bloques es también relativamente in-
sensible a la temperatura. Este comportamiento reológico y
la inherente estabilidad térmica de los copolímeros de blo-
que mejora su capacidad para conservar su estructura reticu-
lar (dominio) en la masa fundida, de modo que cuando se ha-
30 cen las varias mezclas se forman retículos entrelazados y

1 continuos.

5 El comportamiento en cuanto a viscosidad de las resinas termoplásticas para ingeniería y los policarbonatos por otro lado es más sensible a la temperatura que el de los copolímeros de bloques. Por consiguiente, frecuentemente es posible seleccionar una temperatura de tratamiento Tp a la que las viscosidades del copolímero de bloques y la resina para ingeniería distinta y/o el policarbonato estén en el intervalo requerido necesario para formar retículos

10 entrelazados. Opcionalmente, puede mezclarse primero un modificador de viscosidad, tal como se ha descrito anteriormente, con la resina termoplástica para ingeniería o el policarbonato, para conseguir la igualación de viscosidad necesaria.

15 La mezcla de copolímero de bloques parcialmente hidrogenado, policarbonato y resina termoplástica para ingeniería distinta puede mezclarse con un aceite extendedor de los usados ordinariamente en el tratamiento de caucho y plásticos. Se prefieren especialmente los tipos de aceite

20 que son compatibles con los bloques de polímero elastómero del copolímero de bloque. Aunque son satisfactorios los aceites de superiores contenidos en compuestos aromáticos, se prefieren particularmente los aceites blancos derivados de petróleo que tienen baja volatilidad y menos de 50% de

25 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.

30 La cantidad de aceite empleada puede variar entre 0 y 100 phr (phr = partes en peso por cien partes en peso

1 de copolímero de bloques), y preferiblemente de 5 a 30 phr.

La mezcla de copolímero de bloques parcialmente
hidrogenado, policarbonato y resina termoplástica para in-
geniería distinta puede mezclarse además con una resina. La
5 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 plastifican-
tes de bloques finales adecuadas incluyen las resinas de
cumarona-indeno, los copolímeros de vinil-tolueno-alfa-me-
10 til-estireno, las resinas de poliindeno y las resinas de po-
liestireno de bajo peso molecular.

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

Además, la composición puede contener otros polí-
15 meros, cargas, reforzantes, antioxidantes, estabilizantes,
ignífugos, agentes antibloqueo y otros ingredientes de mez-
cla de caucho y plástico.

Se citan ejemplos de cargas que pueden emplearse
en la Modern Plastics Encyclopedia de 1971-1972, páginas
20 240-247.

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 resi-
na para mejorar la resistencia del polímero. La mayoría de
25 estos materiales reforzantes son productos inorgánicos u or-
gánicos de alto peso molecular. Son ejemplos de reforzantes
las fibras de vidrio, el amianto, las fibras de boro, fibras
de carbono y de grafito, filamentos cristalinos, fibras de
cuarzo y de sílice, fibras cerámicas, fibras de metal, fi-
bras orgánicas naturales, y fibras orgánicas sintéticas. Se
30

1 -prefieren especialmente las mezclas de polímeros reforza-
das que contienen de 2 a 80 por ciento en peso de fibras
de vidrio, con respecto al peso total de la mezcla refor-
zada resultante.

5 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.

En los Ejemplos ilustrativos y en el Ejemplo
comparativo dado a continuación, se prepararon diversas
10 mezclas de polímeros mezclando los polímeros en un extru-
sor Sterling de 3,125 cm, que tenía una boquilla Kenics.
El extrusor tiene una relación L/D (longitud/diámetro) de
24:1 y un tornillo de relación de compresión 3,8 : 1.

Los diversos materiales empleados en las mezclas
15 se enumeran a continuación:

- 1) Copolímero de bloques- un copolímero de blo-
ques hidrogenado selectivamente de acuerdo
con la invención, que tiene una estructura
S-EB-S.
- 20 2) Aceite - aceite extendedor para caucho TUFFLO
6056
- 3) Nylon 6- poliamida PLASKON[®] 8207
- 4) Nylon 6-12 - poliamida ZYTEL[®] 158
- 5) Polipropileno - un polipropileno esencialmen-
25 te isotáctico, que tiene un índice de fluidez
en fusión de 5 (230°C/2,16 kg).
- 6) Poli(tereftalato de butileno) (PTB) - resina
VALOX[®] 310.
- 7) Policarbonato-policarbonato MERLON[®] M-40
- 30 8) Poli(éter-sulfona)-200 P

- 1 9) Poliuretano-PELLETHANE[®] CPR.
 10) Poliacetal- DELRIN[®] 500
 11) Poli(acrilonitrilo-co-estireno) - BAREX[®] 210
 12) Polímero fluorado-copolímero de poli(fluoruro
5 de vinilideno) TEPZEL[®] 200.

En todas las mezclas que contienen un componente de aceite, el copolímero de bloques y el aceite se mezclaron previamente, antes de la adición de los otros polímeros.

10 Ejemplo ilustrativo 1

Se prepararon diversas mezclas de polímeros de acuerdo con la invención. Una mezcla de dos copolímeros de bloques de peso molecular más alto y más bajo se empleó en algunas mezclas de polímeros, con el fin de igualar mejor
15 la viscosidad con el policarbonato y/o otra resina termoplástica para ingeniería distinta. 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.
20 Sin embargo, estas mezclas no se mezclaron fácilmente. Por ejemplo, la mezcla 110 que contenía policarbonato y Nylon 6, experimentó rotura por fusión y una excesiva oscilación del flujo con hinchamiento en la boquilla. En contraste, en cada una de las mezclas que contenían un copolímero de bloques, la mezcla de polímero fue mezclada con
25 facilidad y el material extruido era de aspecto homogéneo. Además, en cada una de las mezclas que contenían un copolímero de bloques, la mezcla polímera resultante tenía los retículos interconectados, continuos, deseados, tal como
30 se ha establecido por los criterios descritos en lo que an

1 - tecede.

Las composiciones y los resultados de ensayo se presentan a continuación en las tablas 1 y 2. Las composiciones están indicadas en porcentaje en peso.

5

10

15

20

25

30

4058

TABLA 1

Mezcla número	110	81	82	111	83	84	120	85	86
Mezcla de copolímeros de bloques		15,0	30,0		15,0	30,0		15,0	30,0
Copolímeros de bloques con aceite									
Poli(tereftalato de butileno)									
Polipropileno									
Nylon 6	25	21,3	17,5						
Policarbonato	75	63,7	52,5	75	63,7	52,5	75	63,7	52,5
Poli(éter-sulfona)				25	21,3	17,5			
Poliuretano									
Poliacetil									
Poli(acrilonitrilo-co-estireno)									
Polímero fluorado							25	21,3	17,5

INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
 LABORATORIO NACIONAL DE POLÍMEROS

TABLA 2

Mezcla número	Tipo de polímero	Copolímero de bloques, %	1**								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
110		0	NB*	0,224	0,216	539	6	707	0,223	217	0,119
81	Nylon 6	15	NB	0,175	0,168	434	-	658	0,175	245	0,098
82		30	NB	0,126	0,123	308	-	434	0,119	161	0,066
111		0	NB	0,281	0,259	665	-	945	0,251	574	0,196
83	Poli(éter sulfona)	15	NB	0,189	0,1897	455	6	686	0,193	378	0,121
84		30	NB	0,120	0,119	287	8	385	0,112	217	0,088
120		0	385	0,228	0,212	455	1	686	0,198	364	0,099
85	Polímero fluorado	15	NB	0,185	0,173	385	-	532	0,156	301	0,077
86		30	NB	0,132	0,123	308	-	343	0,111	210	0,057
109		0	623	0,248	0,243	637	6	959	0,241	210	0,081
91	PTB	15	NB	-	0,208	504	6	728	0,193	203	0,075
92		30	NB	-	0,153	350	5	476	0,147	126	0,056

* NB significa que no se rompe

4058 30 25 20 15 10 5 1

TABLA 2 (continuación)

Mezcla número	Tipo de polímero	Copolímero de bloques, %	1*	2	3	4	5	6	7	8	9
108		0	640	0,287	0,271	-	4	1001	0,277	483	0,165
93	Poliacetal	15	455	0,207	0,200	462	5	707	0,205	336	0,125
94		30	336	0,154	0,144	336	6	476	0,149	0,212	0,087
107		0	NB*	0,179	0,168	434	NB	644	0,165	532	0,072
95	Poliuretano	15	NB	0,144	0,142	343	NB	525	0,562	126	0,077
96		30	NB	0,098	0,093	245	NB	350	0,101	77	0,050

* NB significa que no se rompe.

TABLA 2 (continuación)

Mezcla número	Tipo de polímero	Copolímero de bloques, %	10**	11	12	13	14	15	16	17
110		0	133	8,17	0,37	117	0,02	0,02	0,01	0,01
81	Nylon 6	15	134	8,67	0,33	99	0,13	0,10	0,04	0,03
82		30	132	7,93	0,79	73	1,03	0,15	0,08	0,06
111		0		9,30	0,23	122	0,03	0,04	0,04	0,54
83	Poli(éter-sulfona)	15		7,79	0,19	106	0,19	0,42	0,08	0,08
84		30		7,63	0,20	68	0,58	0,47	0,16	0,16
120		0	138	8,49	0,116	114	0,24	0,23	0,12	0,14
85	Polímero fluorado	15	143	7,99	0,131	92	0,57	0,52	0,62	0,36
86		30	136	8,1	0,107	54	0,64	0,52	0,48	0,41
109		0	112	7,88	0,12	122	0,08	0,11	0,07	0,06
91	FTB	15	118	6,03	0,12	105	0,66	0,65	0,16	0,15
92		30	115	5,67	0,11	78	0,84	1,03	0,49	0,26

4058

30

25

20

15

10

5

1

TABLA 2 (continuación)

Mezcla número	Tipo de polímero	Copolímero de bloques, %	10**	11	12	13	Izod a			
							23°C 14	15	Impacto a -29°C 16	
108		0	141	8,53	0,14	120	0,08	0,10	0,07	0,08
93	Poliacetel	15	137	9,16	0,13	100	0,12	0,23	0,07	0,11
94		30	136	8,82	0,09	77	0,26	0,29	0,14	0,10
107		0	124	8,62	0,19	167	0,82	0,84	0,28	0,83
95	Poliuretano	15	121	8,73	0,16	88	1,05	0,80	0,31	0,34
96		30	120	8,06	0,15	59	0,79	1,00	0,62	0,83

** Encabezamientos de las columnas de datos

1. Tensión de rotura, kg/cm²
2. Módulo de Young, kg/cm² x 10⁵
3. Módulo secante, kg/cm² x 10⁵
4. Límite elástico, kg/cm²
5. Porcentaje de alargamiento
6. Máximo, kg/cm²
7. Módulo, kg/cm² x 10⁵
8. Máximo, kg/cm²
9. Módulo, kg/cm² x 10⁵
10. Temperatura de distorsión térmica, °C
11. Dilatación lineal x 10⁻⁵, cm x cm x 90
12. Absorción de agua, %
13. Dureza Rockwell, R
14. Extremo de entrada, kgm/cm.
15. Extremo muerto, kgm/cm.
16. Extremo de entrada, kgm/cm.
17. Extremo muerto, kgm/cm.

4058

30 25 20 15 10 5 1

TABLA 3

<u>Mezcla Nº</u>	<u>50</u>	<u>51</u>	<u>73</u>	<u>74</u>	<u>97</u>	<u>98</u>
Mezcla de copolímeros de bloques	15,0	30,0	15,0	30,0	15,0	30,0
Poli(tereftalato de butileno)	42,5	35,0	63,7	52,5		
Polipropileno						
Nylon 6					63,7	52,5
Policarbonato	42,5	35,0	21,3	17,5	21,3	17,5
Poli(acrilonitrilo-co-estireno)						
<u>Mezcla Nº</u>	<u>164</u>	<u>190</u>	<u>204</u>	<u>209</u>	<u>88</u>	<u>117</u>
Mezcla de copolímeros de bloques	15,0	15,0	15,0	30,0		
Poli(tereftalato de butileno)					75,0	
Polipropileno						
Nylon 6		51,0	42,5			
Policarbonato	21,2	34,0	42,5	52,5	25,0	25,0
Poli(acrilonitrilo-co-estireno)	63,8					75,0

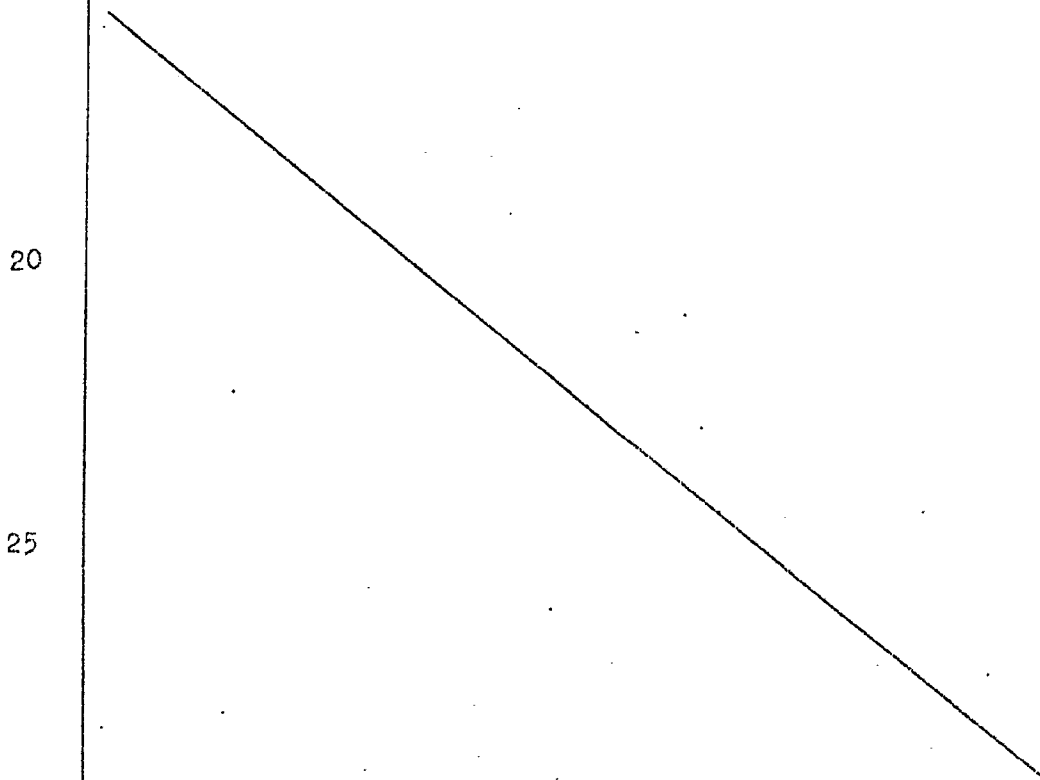
1 Los resultados de las mezclas anteriores indican
las propiedades no evidentes de las mezclas presentes. Por
ejemplo, comparando la mezcla 109 con las mezclas 91 y 92,
puede verse que para una relación de policarbonato a PTB
5 de 3:1, aumentando la cantidad del componente de bloque
desde 0 a 15 a 30%, la temperatura de distorsión térmica no
desciende, como sería de esperar, sino que, al contrario,
la temperatura de distorsión térmica es realmente mayor en
las mezclas que contienen el copolímero de bloques que en
10 la mezcla 109 que no contiene el copolímero de bloques. Tí-
picamente, cuando se añade un caucho amorfo a un termoplás-
tico, será de esperar una importante disminución de la
temperatura de distorsión térmica, puesto que la temperatu-
ra de distorsión térmica del caucho es muy baja.

15 También es importante señalar que al aumentar
las cantidades del copolímero de bloques, la resistencia
al impacto Izod aumenta significativamente, mientras que
la temperatura de distorsión térmica no es afectada de ma-
nera importante. Esto se muestra espectacularmente, compa-
20 rando la relación del porcentaje de aumento de la resisten-
cia al impacto dividido por el porcentaje de cambio de la
temperatura de distorsión térmica. Por ejemplo, examinando
la relación entre el aumento relativo de resistencia al
25 impacto Izod (a 23°C) y la disminución relativa de la tem-
peratura de distorsión térmica para mezclas de polímeros
a medida que aumenta el porcentaje de copolímero de bloques
desde 0% a 15% a una relación fija de policarbonato a ter-
moplástico para ingeniería distinto 3:1, puede verse que
se obtienen valores mucho mayores que los esperados. Un ex-
30 perto en la técnica esperaría, típicamente, que este valor

1 -fuera positivo e inferior a 1. Sin embargo, para las mez-
clas que contienen Nylon 6, un copolímero fluorado, un po-
liacetato y poli(tereftalato de butileno), las relaciones
son -142, -23, 28 y -37. Los valores negativos son parti-
5 cularmente extraordinarios, puesto que representan un au-
mento de la temperatura de distorsión térmica con un aumen-
to del copolímero de bloques.

Ejemplo ilustrativo 2

10 Se prepararon diversas mezclas adicionales, de
una manera similar a las del Ejemplo ilustrativo 1. Las di-
versas mezclas se presentan en la Tabla 3. En todos los ca-
sos que contenían un copolímero de bloques, las mezclas po-
límeras poseían la deseada estructura de retículo interco-
15 nectado.



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

1a.- Un procedimiento para la preparación de una composición que contiene un copolímero de bloques, parcialmente hidrogenado, caracterizado porque (a) de 4 a 40 partes en peso de un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado, que comprende por lo menos dos bloques de polímero terminales A de un monoalquenilareno, que tiene un peso molecular medio de 5.000 a 125.000, y por lo 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 cual los bloques de polímero terminales A constituyen del 8 al 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 por lo menos el 30% de los dobles enlaces alifáticos de los bloques de polímero B han sido reducidos por hidrogenación, se mezclan a una temperatura de tratamiento comprendida entre 150°C y 400°C, con (b) un policarbonato que tiene un punto de fusión superior a 120°C, y con (c) de 5 a 48 partes en peso de por lo menos una resina termoplástica para ingeniería distinta, que se selecciona del grupo consistente en poliamidas, poliolefinas, poliésteres termoplásticos, resinas de acetal, poliuretanos termoplásticos,

30

04058

1 termoplásticos halogenados, poli(éteres arílicos), polisul-
fonas aromáticas y resinas de nitrilo, siendo la relación
en peso del policarbonato a la resina termoplástica para
ingeniería distinta mayor que 1:1 de tal manera que se for-
5 ma una polimezcla, en la que por lo menos dos de los políme-
ros forman, entre sí, retículos interconectados por los me-
nos parcialmente continuos.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 1ª, caracterizado porque la relación de la vis-
10 cosidad del copolímero de bloque dividida por la viscosidad
del policarbonato, la resina termoplástica para ingeniería
distinta o la mezcla del policarbonato y la resina termó-
plástica para ingeniería distinta, está comprendida entre
0,2 y 4,0 a la temperatura de tratamiento y a una relación
15 de cizallamiento de 100 segundos⁻¹.

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 policarbonato, la resina termoplásti-
20 ca para ingeniería distinta o la mezcla del policarbonato
y la resina termoplástica para ingeniería distinta, está
comprendida entre 0,3 y 1,2 a la temperatura de tratamien-
to y a una relación de cizallamiento de 100 segundos⁻¹.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cual-
25 quiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque
la resina termoplástica distinta se mezcla primeramente con
un modificador de la viscosidad, antes de mezclarla con la
resina termoplástica primaria para ingeniería y con el co-
polímero de bloques, siendo este modificador de la viscosi-
30 dad polióxido de (2,6-dimetil-1,4-fenileno), o una mezcla

1 de polioxido de (2,6-dimetil-1,4-fenileno) con poliestireno.

5 5a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4a, caracterizado porque el modificador de viscosidad se utiliza en una cantidad comprendida entre 10 y 50 partes en peso por cada 100 partes en peso de resina termoplástica para ingeniería.

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

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

25 8a.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1a a 7a, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería distinta tiene un punto de fusión cristalina comprendido entre 100°C y 350°C.

9a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8a, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería distinta es una poliolefina que tiene un peso molecular medio numérico superior a 10.000.

30 10a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8a, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería distinta es una poliolefina que tiene un peso molecular medio numérico superior a 10.000.

1 vindicación 9ª, caracterizado porque el punto de fusión cris-
talina aparente de la poliolefina está comprendido entre
140°C y 250°C.

5 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 8ª, caracterizado porque la poliolefina es un
polietileno que tiene una cristalinidad de más del 75% y
una densidad comprendida entre 0,94 y 1,0 kg/litro.

10 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 8ª, caracterizado porque la poliolefina es un
polietileno que tiene una densidad comprendida entre 0,90
y 0,94 kg/litro y una cristalinidad de al menos 35%.

13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 8ª, caracterizado porque la poliolefina es poli-
propileno isotáctico.

15 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 8ª, caracterizado porque la poliolefina es po-
li(1-buteno).

20 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 8ª, caracterizado porque la poliolefina es un
homopolímero de 4-metil-1-penteno que tiene un punto de fu-
sión cristalina comprendido entre 240 y 250°C y una densi-
dad relativa comprendida entre 0,80 y 0,85.

25 16ª.- Un procedimiento de acuerdo con una
cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado
porque la resina termoplástica para ingeniería distinta es
un poliéster termoplástico que tiene un punto de fusión su-
perior a 120°C.

30 17ª.- Un procedimiento de acuerdo con una
cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado
porque la resina termoplástica para ingeniería distinta es

1 poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propile-
no) o poli(tereftalato de butileno).

5 18ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 17ª, caracterizado porque la resina termoplásti-
ca para ingeniería distinta es poli(tereftalato de butileno)
que tiene un peso molecular medio comprendido en el inter-
valo de 20.000 a 25.000.

10 19ª.- Un procedimiento de acuerdo con una
cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado
porque la resina termoplástica para ingeniería es un homopolí-
mero de pivalolactona o un copolímero de pivalolactona
con no más de un 50% en moles de otra beta-propiolactona.

15 20ª.- Un procedimiento de acuerdo con una
cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado
porque la resina termoplástica para ingeniería es una poli-
caprolactona.

20 21ª.- Un procedimiento de acuerdo con una
cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado
porque la resina termoplástica para ingeniería distinta es
una poliamida que tiene un peso molecular medio numérico
superior a 10.000.

25 22ª.- Un procedimiento de acuerdo con una
cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado
porque la resina termoplástica para ingeniería es un homo-
polímero de formaldehído o trioxano.

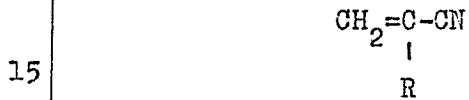
30 23ª.- Un procedimiento de acuerdo con una
cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado
porque la resina termoplástica para ingeniería es un copo-
límero de poliacetal.

24ª.- Un procedimiento de acuerdo con una

1 cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª caracterizado
 porque la resina termoplástica para ingeniería es un homo-
 polímero o copolímero derivado de tetrafluoroetileno, clo-
 5 rotrifluoroetileno, bromotrifluoroetileno, fluoruro de vi-
 nilideno y cloruro de vinilideno.

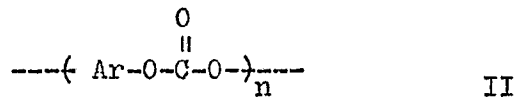
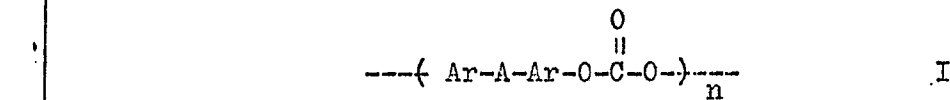
25ª.- Un procedimiento de acuerdo con una
 cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado
 porque la resina termoplástica para ingeniería es una resi-
 10 na de nitrilo que tiene un contenido de mononitrilo alfa,-
 beta-olefinicamente insaturado superior al 50% en peso.

26ª.- Un procedimiento de acuerdo con la
 reivindicación 25ª, caracterizado porque el mononitrilo al-
 fa, beta-olefinicamente insaturado tiene la fórmula general



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

27ª.- Un procedimiento de acuerdo con una
 20 cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 26ª, caracterizado
 porque el componente (b) es un policarbonato que tiene la
 fórmula general



30 donde Ar representa un grupo fenileno o un grupo alcoholo,
 alcoxi, halógeno o fenileno sustituido con nitro, A repre-

1 senta un enlace carbono-carbono o un grupo alcoholideno, cicloalcoholideno, alcoholideno, cicloalcoholideno, azo, imino, azufre, oxígeno, sulfóxido o sulfona, y n es por lo menos 2.

5 28a.- Un procedimiento para la preparación de una composición que contiene un copolímero de bloques.

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

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

Madrid, 12. MAR 1979

P.A.

15 **Alberto de Elizaburu**
Por Poder



15

20

25

30

04058 MLJ