

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de Patentes de invención con los datos que figuran en esta presente descripción y según el tenido de la Memoria adjunta.

| | |
|-----------------------|----------------|
| NUMERO | 469.413 |
| FECHA DE PRESENTACION | 10 MAR 0-1.978 |

ⓐ A1

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|----------------------------|---------|--------|
| ⓐ PRIORIDADES: ⓑ NUMERO | ⓓ FECHA | ⓔ PAIS |
| 794.200 | 5-5-77 | E.U.A. |

| | | |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| ⓕ FECHA DE PUBLICIDAD | ⓖ CLASIFICACION INTERNACIONAL | ⓗ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | C08L | |

ⓓ TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION QUE CONTIENE UN COPOLIMERO DE BLOQUES"

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

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

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

ⓓ TITULAR (ES)

ⓓ REPRESENTANTE
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-68.841)

POOR
QUALITY

1 Esta invención se refiere a una composición que
contiene un copolímero de bloques parcialmente hidrogena-
do que comprende al menos dos bloques A de polímero termi-
nales de un monocalquénil-areno que tiene un peso molecular
5 medio de desde 5.000 a 125.000, y al menos un bloque B de
polímero intermedio de un dieno conjugado que tiene un pe-
so molecular medio de desde 10.000 a 300.000, en el que
los bloques A de polímero terminales constituyen de 8 a
10 55% en peso del copolímero de bloques, y no más del 25%
de los dobles enlaces de areno de los bloques A de políme-
ro y al menos el 80% de los dobles enlaces alifáticos de
los bloques B de polímero se han reducido por hidrogena-
ción.

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

25 Para una aplicación particular, una sólo resina
termoplástica puede no ofrecer la combinación de propie-
dades deseada y, por lo tanto, son interesantes los me-
dios de corregir esta deficiencia. Un modo particularmen-
te atrayente es mezclar dos o más polímeros (que indivi-
dualmente tienen las propiedades buscadas) para dar un
material con la combinación deseada de propiedades. Esta
30 solución ha tenido éxito en casos limitados, por ejemplo

1 en la mejora de la resistencia al impacto de resinas termo-
plásticas, por ej. poliestireno, polipropileno y poli(clo-
ruro de vinilo), usando procedimientos especiales de mez-
clado o aditivos con este fin. En general, sin embargo, la
5 mezcla de resinas termoplásticas no ha sido un modo adecua-
do de permitir combinar, en un sólo material, las caracte-
rísticas individuales deseables de dos o más polímeros. Por
el contrario, se ha encontrado frecuentemente que tal mez-
cla da como resultado la combinación de las peores caracte-
10 rísticas de cada uno de ellos, obteniéndose un material de
propiedades tan deficientes que no es de valor práctico ni
comercial. Las razones de este fallo están bastante bien
comprendidas, y se deben en parte al hecho de que según la
termodinámica la mayor parte de las combinaciones de pares
15 de polímeros no son miscibles, aunque se conocen varias
excepciones notables. Lo que es más importante, la mayoría
de los polímeros se adhieren deficientemente unos con otros.
Como resultado, las superficies de contacto entre dominios
de los componentes (a causa de su inmiscibilidad) represen-
20 tan áreas de intensa debilidad en las mezclas y, por lo
tanto, proporcionan defectos y grietas naturales que dan
como resultado un fácil fallo mecánico. Por ello, se dice
que la mayoría de los pares de polímeros son "incompatibles".
En algunos casos la expresión compatibilidad se usa como
25 sinónimo de miscibilidad, pero compatibilidad se usa aquí
en un sentido más general que describe la capacidad de com-
binarse dos polímeros uno con otro para lograr resultados
beneficiosos, y puede o no implicar una miscibilidad.

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

1 dos polímeros mezclando con ellos un tercer componente, de-
nominado frecuentemente "agente compatibilizante", que tie-
ne una naturaleza de doble solubilidad para los dos políme-
ros a mezclar. Se obtienen ejemplos de este tercer compo-
5 nente en los copolímeros de bloque o de injerto. Como re-
sultado de esta característica, este agente se sitúa en
la superficie de contacto entre componentes, y aumenta no-
tablemente la adhesión de interfase y por lo tanto aumenta
la estabilidad frente a la separación en fases brutas.

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

Ahora, la invención proporciona una composición
que contiene un copolímero de bloques parcialmente hidro-
25 genado que comprende al menos dos bloques A de polímero
terminales de un monoalquencil-areno que tiene un peso mo-
lecular promedio de desde 5.000 a 125.000, y al menos un
bloque B de polímero intermedio de un dieno conjugado que
tiene un peso molecular promedio de desde 10.000 a 300.000,
30 en la que los bloques terminales A de polímero constituyen

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

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

30

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

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

P-

1 límero C, etc:

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

10 Por medio de la práctica de la invención, es posible mejorar un tipo de propiedad física de la mezcla compuesta, sin causar al mismo tiempo un deterioro importante en otra propiedad física. Hasta ahora esto no ha sido siempre posible. Por ejemplo, en el pasado se esperaba que añadiendo 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 con una temperatura de distorsión térmica (HDT) significativamente reducida. Esto se deriva del hecho de que el caucho amorfo forma partículas individuales en la mezcla compuesta, y el caucho, casi por definición, tiene una HDT extremadamente baja, alrededor de la temperatura ambiente. Sin embargo, en la presente invención es posible en algunos casos mejorar significativamente la resistencia al impacto sin perjudicar al mismo tiempo la temperatura de distorsión térmica. De hecho, cuando se mide el aumento relativo de la resistencia al impacto Izod en función del descenso relativo en la HDT, el valor de la relación es frecuentemente mucho más alto de lo que sería de esperar. Por ejemplo, en mezclas que contienen un poliuretano ter-

1 moplástico, un copolímero de bloques, y otros termoplásticos para ingeniería tales como policarbonatos, esta relación es de alrededor de 3, mientras que típicamente se esperarían valores positivos menores que 1.

5 Es particularmente sorprendente que incluso sólo pequeñas cantidades del copolímero de bloque son suficientes para estabilizar la estructura de la mezcla de polímeros en un intervalo muy amplio de concentraciones relativas. Por ejemplo, tan poco como cuatro partes en peso del copolímero de bloque son suficientes para estabilizar una
10 mezcla de 5 a 90 partes en peso de poliuretano 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 son osidativamente estables, tienen esencialmente
20 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

1 ninguna estructura geométrica específica, sino más bien
de la constitución química de cada uno de los bloques de
polímero. Así pues, los copolímeros de bloque pueden ser
lineales, radiales o ramificados. Los métodos de prepara-
5 ción de tales polímeros son conocidos en la técnica. La
estructura de los polímeros está determinada por sus méto-
dos de polimerización. Por ejemplo, se obtienen polímeros
lineales por introducción en secuencia de los monómeros
deseados en el recipiente de reacción cuando se usan ini-
10 ciadores tales como litio-alcoholes o dilitio-estilbeno,
o copulando un copolímero de bloque de dos segmentos con
un agente de copulación difuncional. Pueden obtenerse es-
tructuras ramificadas, por el contrario, usando agentes de
copulación adecuados que tengan una funcionalidad de tres
15 o más con respecto a los polímeros precursores. El acopla-
miento puede efectuarse con agentes de copuladores multi-
funcionales, tales como dihalo-alcanos o -alquenos y divi-
nil-benceno, así como ciertos compuestos polares, tales
como halogenuros de silicio, siloxanos o ésteres de alcoh-
20 les monohidroxilados con ácidos carboxílicos. La presencia
de cualquier residuo de copulación en el polímero puede
ignorarse para una adecuada descripción de los polímeros
que forman parte de las composiciones de esta invención.
Igualmente, en sentido genérico, pueden ignorarse también
25 las estructuras específicas. La invención se aplica espe-
cialmente al uso de polímeros hidrogenados selectivamente
que tienen la configuración, antes de la hidrogenación, de
las siguientes especies típicas:

poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SBS)

30 poliestireno-poliisopreno-poliestireno (SIS)

1 poli(alfa-metilestireno)-polibutadieno-poli(alfa-metil-
estireno), y
poli(alfa-metilestireno)-poliisopreno-poli(alfa-metil-
estireno).

5 Ambos bloques A y B de polímero pueden ser, o
bien bloques de homopolímeros o de copolímeros al azar,
siempre que cada bloque de polímero predomine en al menos
una clase de los monómeros que caracterizan a los bloques
de polímero. El bloque A de polímero puede comprender ho-
10 mopolímeros de un monoalquénil-areno y copolímero de un mo-
noalquénil-areno con un dieno conjugado, siempre que en los
bloques A de polímero predominen individualmente las unida-
des de monoalquénil-areno. La expresión "monoalquénil-areno"
se usará en el sentido de incluir especialmente estireno y
15 sus análogos y homólogos, incluyendo alfa-metilestireno y
estirenos sustituidos en el anillo, particularmente estire-
nos metilados en el anillo. Los monoalquénil-arenos preferi-
dos son estireno y el alfa-metilestireno, y el estireno se
prefiere particularmente. Los bloques B de polímero pueden
20 comprender homopolímeros de un dieno conjugado, tal como
butadieno o isopreno, y copolímeros de un dieno conjugado
con un monoalquénil-areno, siempre que en los bloques B de
polímero predominen las unidades de dieno conjugado. Cuando
el monómero empleado es butadieno, se prefiere que entre el
25 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 em-
30 pleado es isopreno, el producto hidrogenado resultante es

1 un bloque de copolímeros regular de etileno y propileno (EP), o se parece al mismo.

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

15 Los pesos moleculares medios de los bloques individuales pueden variar entre ciertos límites. El copolímero de bloque 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 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 medidas de presión osmótica.

25 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.

1 También pueden emplearse poliuretanos, conocidos
además como resinas de isocianatos, se emplean en la compo-
sición de acuerdo con la invención, siempre que sean termo-
plásticos y no termoendurecibles. Son adecuados, por ejem-
5 plo, los poliuretanos formados a partir de toluendi-isocia-
nato (TDI) o defenil-metano-4,4-di-isocianato (MDI) y una
amplia gama de polioles, tales como polioxietilenglicol,
polioxipropilenglicol, poliésteres terminados en hidróxi-
lo, polioxietilen-oxipropilenglicoles.

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

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 poliuretanos en las composiciones según la invención.

20 La expresión "resina termoplástica para ingeniería"
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
2. Poliésteres termoplásticos
3. Poli(aril-éteres) y poli(aril-sulfonas)
- 25 4. Policarbonatos
5. Resinas de acetal.
6. Poliamidas
7. Termoplásticos halogenados
8. Resinas de nitrilos.

Preferiblemente, estas resinas termoplásticas pa-

1 ra 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 preferiblemen-
5 te entre 150°C y 350°C, y son capaces de formar una estruc-
tura reticular continua por un mecanismo de reticulación
térmicamente reversible. Tales mecanismos de reticulación
térmicamente reversibles incluyen cristalitas, agregacio-
nes polares, agregaciones iónicas, lamelas o laminillas,
10 o enlaces de hidrógeno. En una realización específica, en
que la viscosidad del copolímero de bloques o de la compo-
sición mezclada de copolímero de bloques, a una temperatu-
ra de tratamiento T_p y una velocidad de cizallamiento de
100 s⁻¹ es η , la relación de la viscosidad de las resinas
15 termoplásticas para ingeniería, o mezcla de resina termo-
plástica 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 reivin-
dicaciones, la viscosidad del copolímero de bloques, el
20 poliuretano y la resina termoplástica para ingeniería es
la "viscosidad en estado fundido" obtenida empleando un
reómetro capilar de funcionamiento a pistón, a una veloci-
dad constante de cizallamiento y a una cierta temperatura
consistente por encima del punto de fusión, por ejemplo
25 260°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
niveles comerciales de temperaturas de 340°C o menos.

La resina termoplástica para ingeniería incluye

1 también mezclas de varias resinas termoplásticas de uso en
ingeniería y mezclas con resinas adicionales modificadoras
de la viscosidad.

5 Estas varias clases de resinas termoplásticas pa-
ra ingeniería se definen a continuación.

Las poliolefinas si están presentes en las compo-
siciones según la invención son cristalinas o cristaliza-
bles. Pueden ser homopolímeros o copolímeros y pueden deri-
varse de una alfa-olefina o 1-olefina que tiene de 2 a 5
10 átomos de carbono. Los ejemplos de poliolefinas particular-
mente útiles incluyen el polietileno de baja densidad, po-
lietileno de alta densidad, polipropileno isotáctico, po-
li(1-buteno), poli(4-metil-1-penteno), y los copolímeros
de 4-metil-1-penteno con alfa-olefinas lineales o ramifi-
15 cadas. Una estructura cristalina o cristalizables es im-
portante para que el polímero sea capaz de formar una es-
tructura 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,
20 y preferiblemente superior a 50.000. Además, el punto de
fusión cristalina aparente puede ser superior a 100°C, pre-
feriblemente entre 100°C y 250°C, y más preferiblemente en-
tre 140°C y 250°C. La preparación de estas varias poliole-
finas es muy conocida. Véase como texto general "Olefin
25 Polymers", Volumen 14, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemi-
cal Technology", páginas 217-335 (1967).

Cuando se emplea un polietileno de alta densidad,
tiene una cristalinidad aproximada de más del 75% y una
densidad, en kilogramos por litro (kg/l) de entre 0,94 y
30 1,0, mientras que cuando se emplea un polietileno de baja

1 -densidad, tiene una cristalinidad aproximada de más del
35% y una densidad de entre 0,90 kg/l y 0,94 kg/l. La com-
posición según la invención puede contener un polietileno
que tiene un peso molecular promedio en número de 50.000
5 a 500.000.

10 Cuando se emplea un polipropileno, es el llamado
polipropileno isotáctico, y no el polipropileno atáctico.
El peso molecular promedio en número del polipropileno em-
pleado puede ser superior a 100.000. El polipropileno pue-
de prepararse usando métodos de la técnica anterior. Depen-
diendo del catalizador específico y de las condiciones de
polimerización empleadas, el polímero producido puede con-
tener moléculas atácticas, así como isotácticas, sindiotác-
15 ticas o las llamadas de estereobloque. Pueden separarse és-
tas por extracción selectiva con disolventes, para dar pro-
ductos de bajo contenido de material atáctico que cristaliza
de modo más completo. Los polipropilenos comerciales prefe-
ridos se preparan generalmente usando un catalizador sólido,
cristalino, insoluble en hidrocarburos, hecho de una compo-
20 sición de tricloruro de titanio y un compuesto de alcoholo-
-aluminio, por ej. cloruro de trietil-aluminio o cloruro
de dietil-aluminio. Si se desea, el polipropileno empleado
es un copolímero que contiene cantidades pequeñas (de 1 a
20 por ciento en peso) de etileno u otra alfa-olefina como
25 comonomero.

El poli(1-buteno) tiene preferiblemente una estruc-
tura isotáctica. Los catalizadores usados para preparar
poli(1-buteno) son preferiblemente compuestos organometáli-
cos denominados comúnmente catalizadores de Ziegler-Natta.
30 Un catalizador típico es el producto de la interacción de

1 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-
1-penteno). El poli(4-metil-1-penteno) tiene un punto de
10 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 homopolimeriza-
ción de 4-metil-1-penteno con catalizadores de Ziegler-
15 Natta se describe en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical
Technology, volumen suplemento, páginas 789-792 (2ª edi-
ción, 1971). No obstante, el homopolímero isotáctico del
4-metil-1-penteno tiene ciertos defectos técnicos, tales
como fragilidad y transparencia inadecuada. Por lo tanto,
20 el poli(4-metil-1-penteno) disponible en el comercio es
realmente un copolímero con pequeñas proporciones de otras
alfa-olefinas, juntamente con la adición de sistemas esta-
bilizantes adecuados de oxidación y de la masa fundida.
Estos copolímeros se describen en la Kirk-Othmer Encyclope-
25 dia of Chemical Technology, volumen suplemento, págs. 792-
907 (2ª edición 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 resinas adecuadas son copolímeros de 4-metil-1-penteno
30 con de 0,5 a 30% en peso de una alfa-olefina lineal.

1

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-cico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido p-carboxi-fenoacético, p,p'-dicarboxidifenilo, p,p'-dicarboxidifenil-sulfona, ácido p-carboxifenoxiacético, ácido p-carboxifeno-xipropiónico, ácido p-carboxifenoxibutírico, ácido p-carbo-xifenoxivalérico, ácido p-carboxifenoxihexanoico, p,p'-di-carboxidifenilmetano, p,p'-dicarboxidifenilpropano, p,p'-di-carboxidifeniloctano, ácido 3-alcohol-4-(beta-carboxietoxi)-benzoico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, y ácido 2,7-naf-talen-dicarboxílico. Pueden emplearse también mezclas de ácidos dicarboxílicos. Se prefiere particularmente el ácido tereftálico.

25

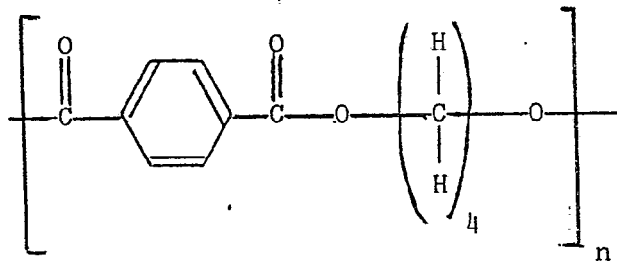
30

Los glicoles adecuados para preparar los poliésteres incluyen los alcoholenglicoles de cadena recta de 2 a 12 átomos de carbono, tales como etilenglicol, 1,3-propilen

1 glicol, 1,6-hexilenglicol, 1,10-decametilenglicol, 1,12-dodecametilenglicol. Los glicoles aromáticos pueden estar
 5 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
 10 recta que tienen de 2 a 4 átomos de carbono.

15 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 poli
 20 condensación de 1,4-butanodiol y tereftalato de dimetilo o ácido tereftálico, y tiene la fórmula general

20



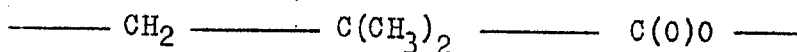
25 donde n varía de 70 a 140. El peso molecular promedio del poli(tereftalato de butileno) varía preferiblemente entre 20.000 y 25.000.

30 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

1 CELANEX[®], TENITE[®], y VITUF[®].

5 Otros poliésteres útiles incluyen los ésteres celulósicos. Los ésteres celulósicos termoplásticos empleados aquí se usan ampliamente como materiales para moldeo, recu-
brimiento y formadores de película, y son bien conocidos. Estos materiales incluyen las formas termoplásticas sólidas del nitrato de celulosa, acetato de celulosa (por ej. dia-
10 acetato de celulosa, triacetato de celulosa), butirato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, propionato de celulosa, tridecanoato de celulosa, carboximetilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa y la hidroxietilcelulosa acetilada, como se describe en las páginas 25-28 de Modern
Plastics Encyclopedia, 1971-72, y en las referencias 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. Preferiblemente, el poliéster es un homopolímero de pivalolactona. No obstante, se incluyen también los copolímeros de pivalolactona con no más de 50 moles por ciento, y preferiblemente no más de 10 moles por ciento, de otras beta-propiolactonas, tales como beta-propiolactona, alfa, alfa-dietil-
25 -beta-propiolactona, y alfa-metil-alfa-etil-beta-propiolactona. La expresión "beta-propiolactonas" se refiere a beta-propiolactona (2-oxetanona) y a derivados de la misma que no llevan ningún sustituyente en el átomo de carbono beta del anillo de lactona. Las beta-propiolactonas prefe-
30

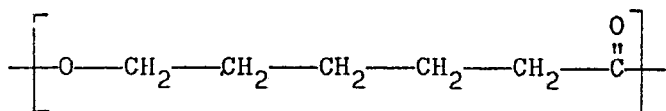
1 -ridas son las que contienen un átomo de carbono terciario
o cuaternario en posición alfa con respecto al grupo carbo
nilo. Se prefieren especialmente las alfa, alfa-dialcohol-
-beta-propiolactonas en las que cada uno de los grupos al-
5 cohilo tiene independientemente de uno a cuatro átomos de
carbono. 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

20



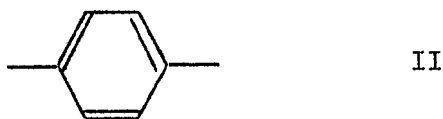
Estos polímeros tienen propiedades similares a
las polipivalolactonas y pueden prepararse por un mecanis-
25 mo de polimerización similar.

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

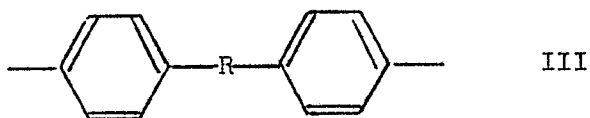
1 ten que tienen la fórmula



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



10 y



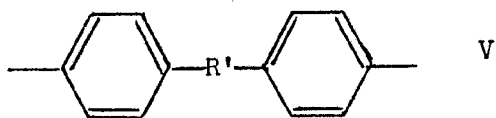
15

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



25

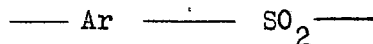
y



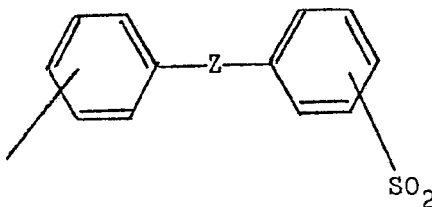
30

1 donde R' representa un enlace entre átomos de carbono aro-
 máticos, — 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
 5 cuando R es — O —, R' es distinto de — O —;
 cuando R' es — O —, R es distinto de — O —;
 cuando G es II, G' es V, y cuando G' es IV, G es III. Los
 poliarilén-poliéteres de este tipo muestran excelentes pro-
 piedades físicas, así como una excelente estabilidad térmi-
 10 ca, oxidativa y química. Los poli(aril-poliéteres) están
 disponibles con la marca de fábrica ARYLON[®], (Poliaril-
 -éteres), que tienen una temperatura de fusión de entre
 280°C y 310°C.

Otro grupo de resinas termoplásticas para ingenie-
 15 ría útiles incluye las poli(sulfonas) aromáticas que com-
 prenden unidades que se repiten de fórmula



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

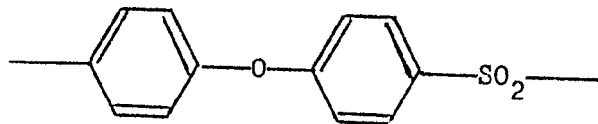


30

22058

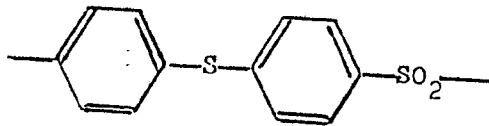
1 en la que Z es oxígeno o azufre o el resto de un diol aromático tal como un 4,4'-bis-fenol. Un ejemplo de tal poli(sulfona) tiene unidades que se repiten de fórmula:

5



10

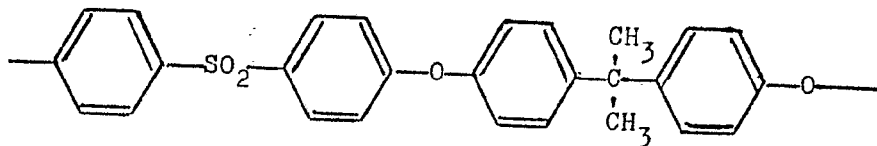
otro tiene unidades que se repiten de fórmula



15

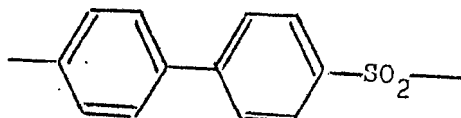
y otros tienen unidades que se repiten de fórmula

20

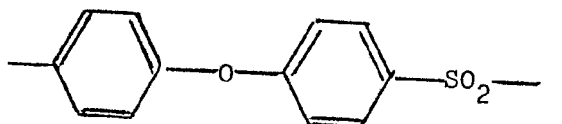


o unidades copolimerizadas en varias proporciones, de fórmula

25



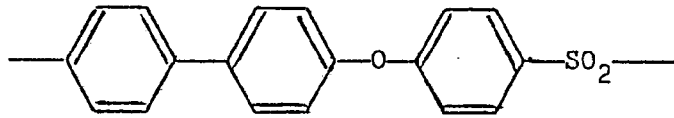
y



1

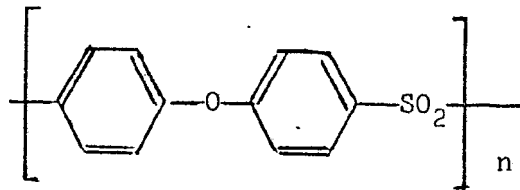
Las poli(sulfonas) termoplásticas pueden tener también unidades que se repiten que tienen la fórmula

5



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

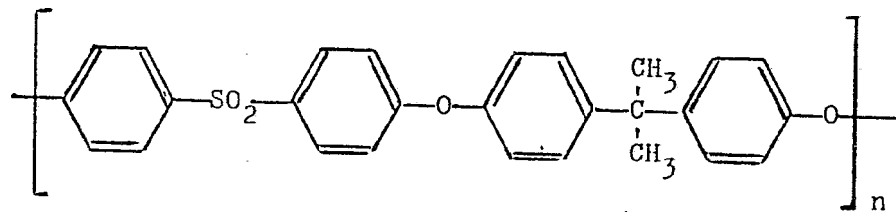
10



15

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

20



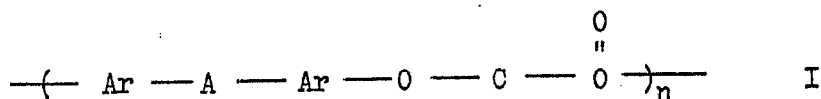
son también útiles como resinas termoplásticas para ingeniería.

25

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

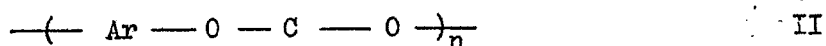
30

1



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.

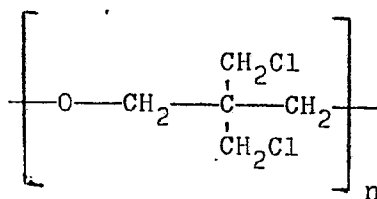
25

En las fórmulas I y II citadas, Ar y A son preferiblemente p-fenileno e isopropilideno, respectivamente. Este policarbonato se prepara haciendo reaccionar para, para'-isopropilidendifenol con fosgeno y se vende con la

30

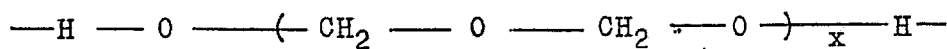
1 - marca de fábrica LEXAN[®] y con la marca de fábrica MER-
 LON[®]. Este policarbonato comercial tiene un peso molecu-
 lar de alrededor de 18.000 y una temperatura de fusión de
 más de 230°C. Pueden prepararse otros policarbonatos ha-
 5 ciendo reaccionar otros compuestos dihidroxilados, o mez-
 clas de compuestos dihidroxilados, con fosgeno. Los com-
 puestos dihidroxilados pueden incluir compuestos dihidroxi-
 lados alifáticos, aunque para lograr las mejores propieda-
 des a alta temperatura son esenciales los anillos aromáti-
 10 cos. Los compuestos dihidroxilados pueden incluir en la es-
 tructura enlaces de diuretano. Asimismo, parte de la es-
 tructura puede sustituirse por enlace de siloxano.

Las resinas de acetal que pueden estar presentes
 en las composiciones de acuerdo con la invención incluyen
 15 los homopolímeros de poliacetales de alto peso molecular
 hechos polimerizando formaldehído o trioxano. Estos homopo-
 límeros de poliacetal están disponibles en el comercio con
 la marca de fábrica de DELRIN[®]. Una resina de tipo poli-
 éter relacionada está disponible con la marca de fábrica
 20 de PENTON[®] y tiene la estructura



25

La resina de acetal preparada a partir de formal-
 dehído tiene un alto peso molecular y una estructura tipi-
 ficada por la siguiente:



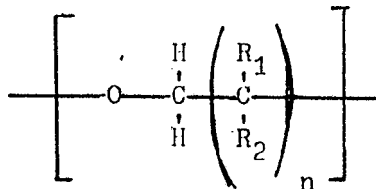
30
 22058

1 donde los grupos terminales se derivan de proporciones con-
 2 troladas de agua, y la x indica un número grande (preferi-
 3 blemente 1500) de unidades de formaldehído unidas en se-
 4 cuencia de "cabeza a cola". Para aumentar la resistencia
 5 térmica y química, los grupos terminales se convierten tí-
 6 picamente en ésteres o éteres.

7 También se incluyen en la expresión de resinas de
 8 poliacetal los copolímeros de poliacetal. Estos copolímeros
 9 incluyen copolímeros de bloque de formaldehído con monóme-
 10 ros o propolímero de otros materiales capaces de proporcio-
 11 nar hidrógenos activos, tales como alcoholenglicoles, poli-
 12 tioles, copolímeros de acetato de vinilo-ácido acrílico, o
 13 polímero de butadieno reducido/acrilonitrilo.

14 Celanese tiene disponible en el comercio un copo-
 15 límero de formaldehído y óxido de etileno con la marca de
 16 fábrica de CEICON[®], que es útil en las mezclas de la pre-
 17 sente invención. Estos copolímeros tienen típicamente una
 18 estructura que comprende unidades que se repiten que tienen
 19 la fórmula

20



21 donde cada R₁ y R₂ está seleccionado del grupo que consta
 22 de hidrógeno, alcohol inferior y alcoholes inferiores sus-
 23 tituídos por halógeno, y donde n es un número entero de ce-
 24 ro a tres, y donde n es cero en del 85% al 99,9% de las
 25 unidades que se repiten.

30

El formaldehído y el trioxano pueden copolimeri-

1 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-
5 drina, óxido de propileno, óxido de isobutileno y óxido de
estireno.

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
10 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 pro-
15 porciones sustancialmente equimolares de una diamina que
contiene al menos dos átomos de carbono entre los grupos
amino y un ácido dicarboxílico; o polimerizando un ácido
mono-aminocarboxílico o una lactama interna del mismo se-
gún se ha definido anteriormente, juntamente con propor-
20 ciones sustancialmente equimolares de una diamina y un áci-
do dicarboxílico. El ácido dicarboxílico puede usarse en
forma de un derivado funcional del mismo, por ejemplo un
éster.

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

30 Como ejemplos de dichos ácidos mono-aminomonocar-

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

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

También son ejemplos las diaminas alcoholadas en
un átomo de carbono, por ej. la 2,2-dimetilpentametilen-
diamina y la 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina.
Otras diaminas que pueden citarse como ejemplos son las
20 diaminas aromáticas, por ej. la p-fenilendiamina, 4,4'-
-diaminodifenil-sulfona, 4,4'-diaminodifenil-éter, y 4,4'-
-diaminodifenil-sulfona, 4,4'-diaminodifenil-éter y 4,4'-
-diaminodifenilmetano; y las diaminas cicloalifáticas, por
ejemplo el diaminodiclohexilmetano.

25 Los ácidos dicarboxílicos citados pueden ser
aromáticos, por ejemplo ácidos isoftálico y tereftálico.
Los ácidos dicarboxílicos preferidos son de fórmula
 $HOOC.Y.CO_2H$, donde Y representa un radical alifático diva-
lente que contiene al menos 2 átomos de carbono, y son
30 ejemplos de tales ácidos el ácido sebácico, ácido octade-

1 canodioico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido undecano-
dioico, ácido glutárico, ácido pimélico, y especialmente
ácido adípico. El ácido oxálico es también un ácido prefe-
rido.

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

Polihexameten-adipamida (nylon 6:6)

polipirrolidona (nylon 4)

10 policaprolactama (nylon 6)

poliheptolactama (nylon 7)

(policapril-lactama) (nylon 8)

polinonanolactama (nylon 9)

poliundecanolactama (nylon 11)

15 polidodecanolactama (nylon 12)

polihexameten-azelaamida (nylon 6:9)

polihexameten-sebacamida (nylon 6:10)

polihexameten-isoftalamida (nylon 6:iP)

polimetaxililenadipamida (nylon MXD:6)

20 poliamida de hexameten-diamida y ácido n-dode-
canodioico (nylon 6:12)

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

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

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

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

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

1 trimetilhexametileno-oxamida/hexametileno-oxamida
(nylon trimetil-6:2/6:2)

hexametileno-adipamida/hexametileno-azelaíamida
(nylon 6:6/6:9).

5 hexametileno-adipamida/hexametileno-azelaíamida/
caprolactama (nylon 6:6/6:9/6).

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

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

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

15 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, 20 fluoruro de vinilideno y cloruro de vinilideno.

Politetrafluoroetileno (PTFE) es el nombre dado a polímeros completamente fluorados de fórmula química básica $-(CF_2 - CF_2)_n-$ 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[®] 25 y con la marca de fábrica FLUON[®]. También se dispone de policlorotrifluoroetileno (PCTFE) y polibromotrifluoroetileno (PBTFE) en altos pesos moleculares, y pueden emplearse en la presente invención.

1 Son polímeros halogenados especialmente preferi-
dos los homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinili-
deno. Los homopolímeros de poli(fluoruro de vinilideno)
son los polímeros parcialmente fluorados de fórmula quími-
ca $\text{---}(\text{---CH}_2\text{---CF}_2\text{---})_n$. Estos polímeros son políme-
ros lineales tenaces con un punto de fusión cristalina de
170°C. Se dispone del homopolímero comercial con la marca
de fábrica KYNAR [®]. La expresión "poli(fluoruro de vini-
liden)" tal como se usa aquí, se refiere no sólo a los
10 homopolímeros normalmente sólidos de fluoruro de vinilide-
no, sino también a los copolímeros normalmente sólidos de
fluoruro de vinilideno que contienen al menos 50% en moles
de unidades de fluoruro de vinilideno polimerizado, prefere-
blemente al menos 70% en moles de fluoruro de vinilideno,
15 y más preferiblemente al menos 90% en moles. Son comónme-
ros adecuados las olefinas halogenadas que contienen hasta
4 átomos de carbono, por ejemplo el diclorodifluoroetile-
no simétrico, el fluoruro de vinilo, cloruro de vinilo,
cloruro de vinilideno, perfluoropropeno, perfluorobutadie-
no, clorotrifluoroetileno, tricloroetileno y tetrafluoro-
20 etileno.

Otro grupo útil de termoplásticos halogenados
incluye los homopolímeros y copolímeros derivados de clo-
ruro de vinilideno. Se prefieren especialmente los copo-
25 límeros cristalinos de cloruro de vinilideno. Los copolí-
meros de cloruro de vinilideno normalmente cristalino que
son útiles en la presente invención son los que contienen
al menos 70% en peso de cloruro de vinilideno, juntamente
con 30% o menos de un monómero monoetilénico copolimeri-
zable. Son ejemplos de tales monómeros el cloruro de vi-
30

1 nilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilonitrilo, acrilatos de alcohol y aralcohol que tienen grupos alcohol y aralcohol de hasta alrededor de 8 átomos de

5 nil-alcohólicos, las vinil-alcohol-cetonas, la acroleína, los éteres de alilo y otros, butadieno y cloropropeno. También pueden emplearse ventajosamente composiciones ternarias conocidas. Son representativos de tales polímeros los

10 compuestos de al menos 70% en peso de cloruro de vinilideno con el resto constituido, por ejemplo, por acroleína y cloruro de vinilo, ácido acrílico y acrilonitrilo, acrilatos de alcohol y metacrilatos de alcohol, acrilonitrilo y butadieno, acrilonitrilo y ácido itacónico, acrilonitrilo y acetato de vinilo, propionato de vinilo o cloruro de

15 vinilo, ésteres o éteres de alilo y cloruro de vinilo, butadieno y acetato de vinilo, propionato de vinilo o cloruro de vinilo y éteres de vinilo y cloruro de vinilo. También se conocerán polímeros cuaternarios de composición monómera similar. Son particularmente útiles para los fines de

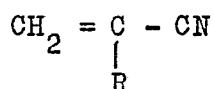
20 la presente invención los copolímeros de desde 70 a 95% en peso de cloruro de vinilideno siendo el resto cloruro de vinilo. Tales copolímeros pueden contener cantidades y tipos convencionales de plastificantes, estabilizantes, nucleadores y auxiliares de extrusión. Además, pueden usarse

25 mezclas de dos o más de tales polímeros de cloruro de vinilideno normalmente cristalinos, así como mezclas que comprenden tales polímeros normalmente cristalinos en combinación con otros modificadores polímeros, por ej. los copolímeros de etileno-acetado de vinilo, estireno-anhídrido

30 maleico, estireno-acrilonitrilo y polietileno.

1 Las resinas de nitrilo útiles como resina termo
plástica para ingeniería son los materiales termoplásti-
cos que tienen un contenido de mononitrilo, alfa, beta-ole-
fínicamente no saturado de 50% en peso o mayor. Estas re-
5 sinas de nitrilo pueden ser homopolímeros, copolímeros, in-
jertos de copolímeros sobre un sustrato conchoide, o mez-
clas de homopolímeros y/o copolímeros.

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

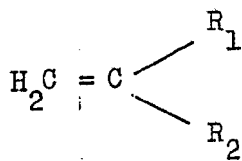


donde R es hidrógeno, un grupo alcohol que tiene de 1 a 4
átomos de carbono, o un halógeno. Tales compuestos incluyen
acrilonitrilo, alfa-bromoacrilonitrilo, alfa-fluoroacrilo-
15 nitrilo, metacrilonitrilo y etacrilonitrilo. Los nitrilos
olefínicamente no saturados más preferidos son el acrilonitrilo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

Estas resinas de nitrilo pueden dividirse en va-
rias clases sobre la base de la complejidad. La estructura
20 molecular más sencilla es un copolímero al azar, predomi-
nantemente acrilonitrilo o metacrilonitrilo. El ejemplo
más común es un copolímero de estireno-acrilonitrilo. Tam-
bién se conocen los copolímeros de bloques de acrilonitri-
lo, en los que alternan largos segmentos de poliacriloni-
25 trilo con segmentos de poliestireno, o de polimetacrilato
de metilo.

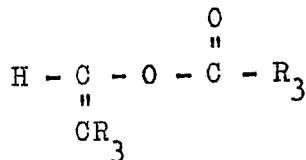
La polimerización simultánea de más de dos copo-
limeros produce un interpolímero, o en el caso de tres com-
ponentes, un terpolímero. Se conoce un gran número de como-
30 números. Estos incluyen alfa-olefinas de desde 2 a 8 áto-

1 mos de carbono, por ej. etileno, propileno, isobutileno,
 buteno-1-, penteno-1, y sus derivados sustituidos por ha-
 5 lógeno o un radical alifático, representados por cloruro
 de vinilo y cloruro de vinilideno; monómeros de hidrocarbu-
 ro aromático monovinilidénicos de fórmula general



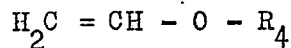
10 donde R_1 es hidrógeno, cloro o metilo, y R_2 es un radical
 aromático de 6 a 10 átomos de carbono que también puede
 contener sustituyentes, tales como grupos halógeno y alco-
 hilo unidos al núcleo aromático, por ej. estireno, alfa-
 15 -metilestireno, vinil-tolueno, alfa-cloroestireno, orto-
 cloroestireno, para-cloroestireno, meta-cloroestireno, or-
 to-metil-estireno, parametil-estireno, etil-estireno, iso-
 propil-estireno, dicloroestireno y vinil-naftaleno. Son
 comonómeros especialmente preferidos el isobutileno y el
 estireno.

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



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

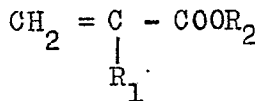
1 Son similares a los anteriores y útiles también los monómeros de éter de vinilo de fórmula general



5 donde R_4 es un grupo alcohol de desde 1 a 8 átomos de carbono, 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 que contiene oxígeno, por ej. un radical alifático con enlaces de éter, y puede contener también otros sustituyentes, tales como halógeno y carbonilo. Los ejemplos de estos éteres de vinilo monómeros incluyen el éter de vinil-10 metilo, éter de vinil-etilo, éter de vinil-n-butilo, éter de vinil-2-cloroetilo, éter de vinil-fenilo, éter de vinil-isobutilo, éter de vinil-ciclohexilo, éter de p-butil-15 -ciclohexilo, éter de vinilo o p-clorofenil-glicol.

Otros comonómeros son los comonómeros que contienen una función mono- o dinitrilo. Los ejemplos de estos incluyen metilen-glutaronitrilo, (2,4-dicianobuteno-1), cianuro de vinilideno, crotonitrilo, fumarodinitrilo, maleodinitrilo. 20

Otros comonómeros incluyen los ésteres de ácidos carboxílicos olefínicamente no saturados, preferiblemente los ésteres de alcohol inferior de ácidos carboxílicos alfa, beta olefínicamente no saturados, y más preferidos los ésteres que tienen la estructura: 25



30 donde R_1 es hidrógeno, un grupo alcohol que tiene de 1
22058

1 a 4 átomos de carbono, o un halógeno, y R_2 es un grupo al-
cohilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono. Los compues-
tos de este tipo incluyen el acrilato de metilo, acrilato
de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y
5 alfa-cloro-acrilato de metilo. Los más preferidos son el
acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de me-
tilo y metacrilato de etilo.

Otra clase de resinas de nitrilo son los copolí-
meros de injerto que tienen un esqueleto polímero sobre
10 el que están unidas o injertadas ramificaciones de otra
cadena polímera. En general, el esqueleto se preforma en
una reacción separada. El poliacrilonitrilo puede injertar-
se con cadenas de estireno, acetato de vinilo, o metacri-
lato de metilo, por ejemplo. El esqueleto puede constar
15 de uno, dos, tres o más componentes, y las ramificaciones
injertadas pueden estar compuestas de uno, dos, tres o más
comonómeros.

Los productos más prometedores son los copolíme-
ros de nitrilo que están parcialmente injertados sobre un
20 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
25 se usan para reforzar o hacer más tenaz el polímero. Este
componente conchoide 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 po-
limerización directa de monómeros, injerto de la mezcla de
30 monómeros de acrilonitrilo sobre el esqueleto de caucho,

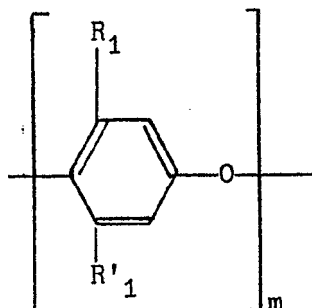
1 o mezclas físicas del componente conchoide. Se prefieren
especialmente las mezclas de polímeros derivados mezclando
un copolímero de injerto del acrilonitrilo y comonomero so-
bre el esqueleto de caucho con otro copolímero de acrilonitrilo y el mismo comonomero. Los termoplásticos basados
5 en acrilonitrilo 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 [®] 210, una resina de alto conteni-
10 do de nitrilo basada en acrilonitrilo que contiene más de
65% de nitrilo, y resina LOPAC [®] que contiene más de 70%
de nitrilo, del que tres cuartas partes se derivan de me-
tacrilonitrilo.

Para igualar mejor las características de visco-
15 sidad de la resina termoplástica para ingeniería, el poli-
retano y el copolímero de bloques, a veces es útil mezclar
primero la resina termoplástica para ingeniería distinta
con un modificador de viscosidad, antes de mezclar la mez-
cla resultante con el poliuretano y el copolímero de blo-
20 ques. Los modificadores de viscosidad adecuados tienen
una viscosidad relativamente alta, una temperatura de fu-
sión de más de 230°C, y tienen una viscosidad que no es
muy sensible a los cambios de temperatura. Los ejemplos de
25 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) con poliestireno.

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

1



5

10

15

20

en la que R_1 es un sustituyente monovalente seleccionado del grupo que consta de hidrógeno, radicales de hidrocarburo exentos de un átomo de carbono alfa terciario, radicales de hidrocarburos halogenados que tienen al menos dos átomos de carbono entre el átomo de halógeno y el núcleo de fenol, y que están exentos de un átomo de carbono alfa terciario, radicales hidrocarbonoxi exentos de átomos de carbono alfa terciarios alifáticos, y radicales de halo-hidrocarbonoxi que tienen al menos dos átomos de carbono entre el átomo de halógeno y el núcleo de fenol y que están exentos de átomos de carbono alfa terciarios alifáticos; R'_1 es el mismo que R_1 y puede ser además halógeno; m es un número entero igual a al menos 50, por ej. de 50 a 800 y preferiblemente 150 a 300. Se incluyen entre estos polímeros 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 polióxido de (2,6-dimetil-1,4-fenileno).

25

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

30

1 leno)/poliestireno está entre 10.000 y 50.000, y preferiblemente alrededor de 30.000.

5 La cantidad de modificador de viscosidad empleada depende fundamentalmente de la diferencia entre las viscosidades del copolímero de bloques y la resina termoplástica para ingeniería a la temperatura T_p . Las cantidades pueden estar comprendidas entre 0 y 100 partes en peso de modificador de viscosidad por 100 partes en peso de resina termoplástica para ingeniería, y preferiblemente de 10 a 50 partes en peso por 100 partes de resina termoplástica para ingeniería.

10 Hay al menos dos métodos (distintos de la ausencia 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 bloques y los demás componentes solubles, y la estructura polímera que queda (que comprende la resina termoplástica para ingeniería y el poliuretano) tiene aún la forma y la continuidad del objeto moldeado o extruído y está intacta estructuralmente sin alabeo ni desestratificación, y el 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 continuas. La fase no extraída debe ser continua porque está geométrica y mecánicamente intacta. La fase extraída tiene que haber sido continua antes de la extracción, ya que la extracción cuantitativa de una fase

1 dispersa de una matriz insoluble es altamente improbable.
 Finalmente, tiene que haber presentes retículos entrelaza-
 dos para que haya fases continuas simultáneas. Asimismo,
 la confirmación de la continuidad de la fase no extraída
 5 puede confirmarse por examen microscópico. En las mezclas
 de la presente invención que tienen más de dos componentes,
 la naturaleza entrelazante y la continuidad de cada fase
 separada puede establecerse por extracción selectiva.

10 En el segundo método, se mide una propiedad mecá-
 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 com-
 posición en volúmen. La correspondencia de los dos valores
 15 indica la presencia del retículo entrelazado, mientras que,
 si el retículo entrelazado no está presente, el valor me-
 dio es diferente del valor predicho.

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

| | <u>Partes en peso</u> | <u>Partes en peso (preferido)</u> |
|---|---------------------------|---------------------------------------|
| 25 Resina termoplástica para ingeniería distinta | 5 a 48 | 10 a 35 |
| Copolímero de bloques | 4 a 40 | 8 a 20 |

30 El poliuretano está presente en una cantidad

1 mayor que la cantidad del termoplástico para ingeniería
distinto, es decir la relación en peso de poliuretano a
termoplástico para ingeniería distinto es mayor que 1:1 .
5 Por consiguiente, la cantidad de poliuretano puede variar
entre 30 partes en peso y 91 partes en peso, y preferible-
mente de 48 a 70 partes en peso. Es de advertir que la can-
tidad mínima de copolímero de bloques necesaria para con-
seguir estas mezclas puede variar con el termoplástico pa-
ra ingeniería particular.

10 La resina termoplástica para ingeniería distinta,
el poliuretano y el copolímero de bloques pueden mezclarse
de cualquier modo que produzca el retículo entrelazado.
Por ejemplo, la resina, el poliuretano y el copolímero de
15 bloques pueden disolverse en un disolvente común para to-
dos, y coagularse por mezcla en un disolvente en que nin-
guno 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 ci-
zalladura. "Mezclar íntimamente" significa mezclar los po-
20 límeros con suficiente cizallamiento mecánico y energía
térmica para asegurar que se consigue el entrelazado de
los diversos retículos. La mezcla íntima se consigue típi-
camente empleando máquinas de amasado por extrusión de al-
to cizallamiento, tal como extrusoras de amasado de doble
25 husillo y extrusoras de termoplásticos que tienen una re-
lación L/D de al menos 20:1 y una relación de compresión
de al menos 3 ó 4:1.

30 La temperatura de mezcla o de tratamiento (Tp)
se selecciona según los polímeros particulares de mezclar.
Por ejemplo, cuando se mezclan en estado fundido los polí-

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

Otro parámetro que es importante en la mezcla en
10 estado fundido para asegurar la formación de retículos en-
trelazados es la igualación de las viscosidades del copo-
límico de bloques, el poliuretano y la resina termoplástica
para ingeniería distinta (mezcla isoviscosa) a la tem-
peratura y la tensión de cizallamiento del proceso de mez-
15 cla. Cuanto mejor sea la interdispersión de la resina para
ingeniería y el poliuretano en el retículo del copolímero
de bloques, mejor será la posibilidad de formación de re-
tículos entrelazados co-continuos por posterior enfriamien-
to. Por lo tanto, se ha encontrado que cuando el copolíme-
20 ro de bloques tiene una viscosidad η poises a una tempe-
ratura T_p y una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} , se
prefiere que la resina termoplástica para ingeniería y/o
el poliuretano tengan tal viscosidad a la temperatura T_p
y a la velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} que la rela-
25 ción de la viscosidad del copolímero de bloques dividida
por la viscosidad de la resina termoplástica para ingenie-
ría y/o el poliuretano esté entre 0,2 y 4,0, y preferible-
mente entre 0,8 y 1,2. Por consiguiente, tal como se usa
aquí, mezclado isoviscoso significa que la viscosidad del
30 copolímero de bloques dividida por la viscosidad del otro

1 polímero o mezcla de polímeros a la temperatura T_p y una
velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} está entre 0,2 y 4,0.
Ha de advertirse también que, en el interior de una extru-
5 sora hay una amplia distribución de velocidades de ciza-
llamiento. Por lo tanto, puede haber mezclado isoviscoso
aunque las curvas 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-
10 clar el copolímero de bloques con el poliuretano u otro
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
15 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.

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

Las propiedades físicas particulares de los co-
polímeros de bloque son importantes para formar retículos
entrelazados co-continuos. Específicamente, los copolíme-
30 ros de bloques más preferidos, cuando no están mezclados,

1 no funden en el sentido ordinario al aumentar la tempera-
tura, ya que la viscosidad de estos polímeros es altamente
no newtoniana y tiende a aumentar sin límite a medida que
se acerca a tensión de cizallamiento cero. Además, la vis-
5 cosidad de estos copolímeros de bloques es también relati-
vamente insensible a la temperatura. Este comportamiento
reológico y la inherente estabilidad térmica de los copolí-
meros de bloque mejora su capacidad para conservar su es-
tructura reticular (dominio) en la masa fundida, de modo
10 que cuando se hacen las varias mezclas se forman retículos
entrelazados y continuos.

El comportamiento en cuanto a viscosidad de las
resinas termoplásticas para ingeniería y los poliuretanos
por otro lado es más sensible a la temperatura que el de
15 los copolímeros de bloques. Por consiguiente, frecuentemen-
te es posible seleccionar una temperatura de tratamiento
 T_p a la que las viscosidades del copolímero de bloques y
la resina para ingeniería distinta y/o el poliuretano es-
tén en el intervalo requerido necesario para formar retícu-
20 los entrelazados. Opcionalmente, puede mezclarse primero
un modificador de viscosidad, tal como se ha descrito an-
teriormente, con la resina termoplástica para ingeniería
o el poliuretano, para conseguir la igualación de viscosi-
dad necesaria.

25 La mezcla de copolímero de bloques parcialmente
hidrogenado, poliuretano y resina termoplástica para inge-
niería 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
30* que son compatibles con los bloques de polímero elastómero

1 del copolímero de bloque. Aunque son satisfactorios los
aceites de superiores contenidos en compuestos aromáticos,
se prefieren particularmente los aceites blancos derivados
5 de petróleo que tienen baja volatilidad y menos de 50% de
contenido de aromáticos, determinado por el método de gel
de arcilla (propuesta de método ASTM D 2007). Los aceites
tienen preferiblemente un punto de ebullición inicial su-
perior a 260°C.

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

15 La mezcla de copolímero de bloques parcialmente
hidrogenado, poliuretano y resina termoplástica para in-
geniería distinta puede mezclarse además con una resina.
La resina adicional puede ser una resina mejorada del flu-
jo 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
20 cumarona-indeno, los copolímeros de vinil-tolueno-alfa-me-
til-estireno, las resinas de poliindeno y las resinas de
poliestireno de bajo peso molecular.

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

25 Además, la composición puede contener otros po-
límeros, cargas, reforzantes, antioxidantes, estabilizan-
tes, ignifugos, agentes antibloqueo y otros ingredientes
de mezcla de caucho y plástico.

30 Se citan ejemplos de cargas que pueden emplearse
en la Modern Plastics Encyclopedia de 1971-1972, páginas

1 240-247.

5 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 resina para mejorar la resistencia del polímero. La mayoría de estos materiales reforzantes son productos inorgánicos u orgánicos 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, 10 fibras de metal, fibras orgánicas naturales, y fibras orgánicas sintéticas. Se prefieren especialmente las mezclas de polímeros reforzadas que contienen de 2 a 80 por ciento en peso de fibras de vidrio, con respecto al peso total de la mezcla reforzada resultante. 15

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

20 En los Ejemplos ilustrativos y en el Ejemplo comparativo que se dan más adelante, se prepararon varias mezclas de polímeros mezclando los polímeros en una extrusora Sterling de 3,125 cm que tenía una boquilla Kenics. La extrusora tenía una relación L/D de 24:1 y un tornillo de relación de compresión 3,8:1.

25 Los varios materiales empleados en las mezclas se enumeran a continuación:

- 1) Copolímero de bloques- un copolímero de bloque hidrogenado selectivamente según la invención que tiene una estructura Es-EB-Es (Es = Estireno).
- 30 2) Aceite - TUFFIO 6056, aceite extendedor de caucho.

- 1 3) Nylon 6 - poliamida PLASKON[®] 8207
4) Nylon 6-12- poliamida ZYTEL[®] 158
5) Polipropileno - un polipropileno esencialmente isotác-
5 tico que tiene un índice de fluidez en estado fundido
de 5 (230°C/2,16 kg).
- 6) Poli(tereftalato de butileno) ("PBT")- resina VALOX[®]
310
- 7) Policarbonato- policarbonato MERLON[®] M-40.
- 8) Poli(éter-sulfona)- 200 P
- 10 9) Poliuretano - PELLETHANE[®] CPR, que tiene un punto de
fusión cristalina aparente de 165°C.
- 10) Poliacetal - DELRIN[®] 500
- 11) Poli(acrilonitrilo-co-estireno) - BAREX[®] 210
- 12) Polímero fluorado - copolímero de poli(fluoruro de
15 vinilideno) TEFZEL[®] 200.

En todas las mezclas que contenían un componen-
te de aceite, el copolímero de bloques y el aceite se mez-
claron previamente antes de la adición de los demás polí-
meros.

20 Ejemplo: comparativo I

Se prepararon varias mezclas de polímeros según
la invención. Se empleó una mezcla de dos copolímeros de
bloques de peso molecular superior e inferior en algunas
mezclas de polímeros, con el fin de igualar mejor la vis-
25 cosidad con la resina de poliuretano y/u otra resina ter-
moplástica distinta. También se prepararon mezclas compa-
rativas que no contenían un copolímero de bloques. Sin
embargo, estas mezclas no se mezclaron fácilmente. Por
ejemplo, la mezcla 114, que comprendía sólo un poliureta-
30 no y Nylon 6 adolecía de ondulaciones de la vena de extru-

1 sión y un aspecto granulado. Por el contrario, en todas
las mezclas que contenían un copolímero de bloques, la
mezcla de polímero se mezcló fácilmente, y el producto de
extrusión era de aspecto homogéneo. Además, en todas las
5 mezclas que contenían un copolímero de bloques, la poli-
mezcla resultante tenía los retículos continuos y entrela-
zados deseados establecidos por los criterios antes des-
critos.

10 Las composiciones y los resultados de los ensa-
yos se presentan a continuación en las Tablas 1 y 2. Las
composiciones se dan en tanto por ciento en peso.

TABLA 1

| Mezcla Nº | 79 | 80 | 95 | 96 | 103 | 104 | 90 | 107 | 114 |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| Mezcla de copolímeros de bloques | 15,0 | 30,0 | 15,0 | 30,0 | 15,0 | 30,0 | | | |
| Poliuretano | 21,2 | 17,5 | 21,2 | 17,5 | 21,2 | 17,5 | 25,0 | 25,0 | 25, |
| Poli(tereftalato de butileno) | 63,8 | 52,5 | | | | | 75,0 | | |
| Polícarbonato | | | 63,8 | 52,5 | | | | 75,0 | |
| Nylon 6 | | | | | 63,8 | 52,5 | | | 75, |

TABLA 2

| Mezcla Nº | Tipo de polímero | % de copolí- mero de blo- ques | 1** | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--------------|------------------|--------------------------------------|-------|-------|-------|-----|----|-----|-------|-----|
| 90 | | 0 | NB* | 0,157 | 0,149 | 322 | NB | 441 | 0,132 | 84 |
| 79 | PBT | 15 | NB | 0,121 | 0,119 | 259 | NB | 329 | 0,104 | 70 |
| 80 | | 30 | 2.000 | 0,080 | 0,077 | 161 | 4 | 189 | 0,061 | 35 |
| 107 | | 0 | NB | 0,179 | 0,169 | 434 | NB | 644 | 0,165 | 182 |
| 95 | Polícarbonato | 15 | NB | 0,145 | 0,142 | 343 | NB | 525 | 0,142 | 126 |
| 96 | | 30 | NB | 0,098 | 0,093 | 245 | NB | 350 | 0,101 | 77 |

TABLA 2 (continuación)

| Mezcla Nº | Tipo de polímero | % de copo- límico de bloques | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
|--------------|------------------|------------------------------------|-------|------|------|------|-----|-------|-------|-------|-------|
| 90 | | 0 | 0,015 | 115 | 6,27 | 0,13 | 97 | 0,19 | 0,11 | 0,070 | 0,118 |
| 79 | PBT | 15 | 0,010 | 98,8 | 6,75 | 0,13 | 76 | 0,086 | 0,108 | 0,083 | 0,065 |
| 80 | | 30 | 0,05 | 64,4 | 5,79 | 0,16 | 72 | 0,58 | 0,545 | 0,069 | 0,071 |
| 107 | | 0 | 0,073 | 124 | 4,79 | 0,17 | 107 | 0,82 | 0,84 | 0,265 | 0,832 |
| 95 | Policarbonato | 15 | 0,078 | 121 | 4,85 | 0,16 | 88 | 1,05 | 0,80 | 0,31 | 0,34 |
| 96 | | 30 | 0,050 | 120 | 4,48 | 0,15 | 59 | 0,79 | 1,00 | 0,62 | 0,832 |

1

* NB significa que no hay rotura.

**

Encabezamientos de las columnas de datos

1. Resistencia a la tracción en la rotura, kg/cm^2
- 5 2. Módulo de Young, $\text{kg/cm}^2 \times 10^5$
3. Módulo secante, $\text{kg/cm}^2 \times 10^5$
4. Límite aparente de elasticidad, kg/cm^2
5. Tanto por ciento de alargamiento
6. Máxima, kg/cm^2
- 10 7. Módulo, $\text{kg/cm}^2 \times 10^5$
8. Máximo, kg/cm^2 .
9. Módulo, $\text{kg/cm}^2 \times 10^5$
10. Temperatura de distorsión térmica, $^{\circ}\text{C}$
- 15 11. Expansión lineal, $\times 10^5$, centímetro por centímetro por grado centígrado
12. Absorción de agua, %
13. Dureza Rockwell, R
14. Extremo de entrada, kg-m/cm
15. Extremo muerto, kg-m/cm
- 20 16. Extremo de entrada, kg-m/cm
17. Extremo muerto, kg-m/cm

- 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 1^a.- Un procedimiento para la preparación de una composición que contiene un copolímero de bloques, parcialmente hidrogenado, caracterizado porque (a) 4 a 40 partes en peso de copolímero de bloques parcialmente hidrogenado que comprende al menos dos bloques A de polímero terminales de un monoalquénil-areno que tiene un peso molecular
15 medio de 5.000 a 125.000, y al menos un bloque B de polímero intermedio de un dieno conjugado que tiene un peso molecular medio de 10.000 a 300.000, en que los bloques A de polímero terminales 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 A de polímero y al menos el
20 80% de los dobles enlaces alifáticos de los bloques B de polímero se han reducido por hidrogenación, se mezclan a una temperatura de tratamiento de entre 150°C y 400°C, con (b) un poliuretano termoplástico cristalino que tiene un punto
25 de fusión de más de 120°C, y con (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, resinas de acetal, policarbonatos, termoplásticos halogenados, poli(aril-éteres), polisulfonas aromáticas y resinas de nitrilo, siendo

30

20039

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

2^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la relación entre la viscosidad del copolímero de bloques y la viscosidad del poliuretano termoplástico, la resina termoplástica para ingeniería distinta o la mezcla del poliuretano y la resina termoplástica para ingeniería distinta, está entre 0,2 y 4,0 a la temperatura de tratamiento y una velocidad de cizallamiento de 100 seg^{-1} .

3^a.- Un procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque la relación entre la viscosidad del copolímero de bloques y la viscosidad del poliuretano termoplástico, la resina termoplástica para ingeniería distinta, o la mezcla del poliuretano y la resina termoplástica para ingeniería distinta, está entre 0,8 y 1,2 a la temperatura de tratamiento y una velocidad de cizallamiento de 100 seg^{-1} .

4^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a-3^a, caracterizado porque se mezcla primeramente la resina termoplástica distinta con un modificador de viscosidad antes de la mezcla con la resina termoplástica para ingeniería principal y el copolímero de bloques, siendo este modificador de viscosidad, poli-óxido de (2,6-dimetil-1,4-fenileno), o una mezcla de poli-óxido de (2,6-dimetil-1,4-fenileno) con poliestireno.

5^a.- Un procedimiento según la reivindicación

4^a, caracterizado porque se usa el modificador de viscosidad en una cantidad de 10 a 50 partes en peso por 100 partes en peso de resina termoplástica para ingeniería.

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

10 7^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a-6^a, caracterizado porque menos del 5% de los dobles enlaces de areno de los bloques de polímero A y al menos el 99% de los dobles enlaces alifáticos de los bloques de polímero B se han reducido por hidrogenación.

15 8^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a-7^a, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería distinta tiene un punto de fusión cristalina entre 100°C y 350°C.

20 9^a.- Un procedimiento según la reivindicación 8^a, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería distinta es una poliolefina que tiene un peso molecular medio numérico de más de 10.000.

25 10^a.- Un procedimiento según la reivindicación 8^a, caracterizado porque el punto de fusión cristalina aparente de la poliolefina está entre 140°C y 250°C.

30 11^a.- Un procedimiento según la reivindicación 8^a, caracterizado porque la poliolefina es un polietileno que tiene una cristalinidad de más del 75% y una densidad

entre 0,94 y 1,0 kg/l.

12^a.- Un procedimiento según la reivindicación 8^a, caracterizado porque la poliolefina es un polietileno que tiene una densidad entre 0,90 y 0,94 kg/l. y una cristalinidad al menos del 35%.

13^a.- Un procedimiento según la reivindicación 8^a, caracterizado porque la poliolefina es polipropileno isotáctico.

14^a.- Un procedimiento según la reivindicación 8^a, caracterizado porque la poliolefina es poli(1-buteno).

15^a.- Un procedimiento según la reivindicación 8^a, caracterizado porque la poliolefina es un homopolímero de 4-metil-1-penteno que tiene un punto de fusión cristalina entre 240 y 250°C y una densidad relativa entre 0,80 y 0,85

16^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a-7^a, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería distinta es un poliéster termoplástico que tiene un punto de fusión superior a 120°C.

17^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a-7^a, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería distinta es poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno) o poli(tereftalato de butileno).

18^a.- Un procedimiento según la reivindicación 17^a, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería distinta es poli(tereftalato de butileno) que tiene un peso molecular medio en el intervalo de 20.000 a

-25.000.

5 19^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a-7^a, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería es un homopolímero de pivalolactona, o un copolímero de pivalolactona con no más de 50% en moles de otra beta-propiolactona.

10 20^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a-7^a, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería es una policaprolactona.

10 21^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a-7^a, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería distinta es una poliamida que tiene un peso molecular medio numérico de más de 10.000.

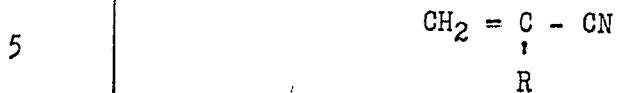
15 22^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a-7^a, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería es un homopolímero de formaldehído o trioxano.

20 23^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a-7^a, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería es un copolímero de poliactal.

25 24^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a-7^a, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería es un homopolímero o copolímero derivado de tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno, bromotrifluoroetileno, fluoruro de vinilideno y cloruro de vinilideno.

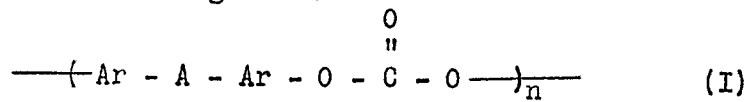
30 25^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a-7^a, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería es una resina de nitrilo que tiene un contenido de mononitrilo alfa,beta-olefínicamente no saturado de más de 50% en peso.

26^a.- Un procedimiento según la reivindicación 25^a, caracterizado porque el mononitrilo alfa, beta-olefínicamente no saturado tiene la fórmula general

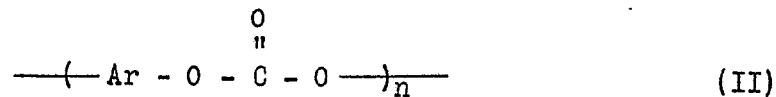


donde R representa hidrógeno, un grupo alcohilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un halógeno.

27^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a-7^a, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería es un policarbonato que tiene la fórmula general



ó



donde Ar representa un fenileno o un grupo fenileno sustituido por alcohilo, alcoxi, halógeno o nitro, A representa un enlace carbono-carbono o un grupo alcoholideno, cicloalcoholideno, alcoholeno, cicloalcoholeno, azo, imino, azufre, oxígeno, sulfóxido o sulfona, y n es al menos dos.

28^a.- 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 para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cincuenta y nueve
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23. MAR 1979

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Poder.

