

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

(19) ES	(11) NUMERO 469.415	(15) A1
(20)	FECHA DE PRESENTACION 3 Mayo 1978	

PATENTE DE INVENCION

A1 469.415 — C 08 L 53/02

(30) PRIORIDADES:		
(31) N.º NUMERO 794.202	(32) FECHA 5-5-1977	(33) PAIS EE.UU.
(34) FECHA DE PUBLICIDAD	(35) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	(36) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(37) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION QUE CONTIENE UN COPOLIMERO DE BLOQUES"		
(38) SOLICITANTE (S) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. (K 4182 SPA SHELL)		
(39) DOMICILIO DEL SOLICITANTE Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda		
(40) INVENTOR (ES) William Peter GERGEN y Sol DAVISON		
(41) TITULAR (ES)		
(42) REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.871)		

BAD ORIGINAL

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

 Las resinas termoplásticas para ingeniería son un gru-
po de polímeros que tienen un equilibrio de propiedades --
15 que comprenden resistencia mecánica, rigidez, resistencia
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 --
aplicaciones para automoción.

 Para una aplicación particular, una sólo resina termo-
plástica puede no ofrecer la combinación de propiedades de-
seada y, por lo tanto, son interesantes los medios de co--
25 rregir esta deficiencia. Un modo particularmente atrayen-
te es mezclar dos o más polímeros (que individualmente - -
tienen 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
30 de la resistencia al impacto de resinas termoplásticas, por

1 -ej. poliestireno, polipropileno y poli(cloruro de vinilo),
usando procedimientos especiales de mezclado o aditivos -
con este fin. En general, sin embargo, la mezcla de resi-
nas termoplásticas no ha sido un modo adecuado de permiti-
5 -tir combinar, en un sólo material, las características in-
dividuales deseables de dos o más polímeros. Por el con-
trario, se ha encontrado frecuentemente que tal mezcla da
como resultado la combinación de las peores característi-
cas de cada uno de ellos, obteniéndose un material de pro-
10 -piedades 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 de polímeros no son miscibles, aunque se conocen va-
15 -rias 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 inmisci-
bilidad) representan áreas de intensa debilidad en las --
20 -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 compa-
tibilidad se usa como sinónimo de miscibilidad, pero com-
25 -patibilidad se usa aquí en un sentido más general que des-
cribe la capacidad de combinarse dos polímeros uno con --
otro para lograr resultados beneficiosos, y puede o no im-
plicar una miscibilidad.

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

1 - polímeros mezclando con ellos un tercer componente, deno-
minado frecuentemente "agente compatibilizante", que tie-
ne una naturaleza de doble solubilidad para los dos polí-
meros a mezclar. Se obtienen ejemplos de este tercer com-
5 ponente en los copolímeros de bloque o de injerto. Como
resultado 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 aumen-
ta la estabilidad frente a la separación en fases brutas.

10 La invención cubre un medio de estabilizar mezclas --
de multipolímeros que es independiente del procedimiento
de compatibilización de la técnica anterior, y no se limi-
ta a la necesidad de unas características restrictivas de
doble solubilidad. Los materiales usados con este fin son
15 copolímeros de bloques especiales capaces de una autorre-
ticulación 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
20 una amplia gama de componentes de mezcla que no se adaptan
a los requerimientos de solubilidad del concepto anterior.

Ahora, la invención proporciona una composición que
contiene un copolímero de bloques parcialmente hidrogena-
do que comprende al menos dos bloques A de polímero termi-
25 nales de un monoalquénil-areno que tiene un peso molecu-
lar promedio de desde 5.000 a 125.000, y al menos un blo-
que 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
30 de 8 a 55% en peso del copolímero de bloque, y no más del

- 1 -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 hidrogena-
ción, composición que se caracteriza porque comprende:
- 5 (a) 4 a 40 partes en peso del copolímero de bloque parcial-
mente hidrogenado;
- (b) una resina de nitrilo que tiene un contenido de mono-
nitrilo alfa, beta-olefinicamente no saturado mayor --
que 50%, una estructura generalmente cristalina y un
10 punto de fusión de más de 120°C.
- (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-
teres termoplásticos, poli(aril-éteres), poli(aril-sul-
15 fonas), policarbonatos, resinas de acetal, poliuretá-
nos termoplásticos, y termoplásticos halogenados.
- en la que la relación en peso de la resina de nitrilo a la
resina termoplástica para ingeniería distinta es mayor --
que 1:1, para formar una polimezcla en la que al menos dos
20 de los polímeros forman entre sí retículos entrelazados --
continuos al menos parciales.

El copolímero de bloques de la invención actúa eficaz-
mente como estabilizante mecánico o estructural que entre-
laza los varios retículos de la estructura del polímero e
25 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")
es la de al menos dos retículos entrelazados continuos --
30 parciales. Esta estructura entrelazada da como resultado

1 una polimezcla dimensionalmente estable que no se deses--
tratifica por extrusión y uso posterior.

5 Para producir mezclas estables es necesario que al me
nos dos de los polímeros tengan retículos continuos al me
10 nos parciales que se entrelazan entre sí. Preferiblemen-
te, 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
15 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 --
20 continua. Como puede verse fácilmente, es posible una --
gran variedad de estructuras de mezclas, ya que la estruc-
tura del polímero en la mezcla puede ser completamente ---
continua, completamente dispersa, o parcialmente continua
y parcialmente dispersa. Aún más, la fase dispersa de --
25 uno de los polímeros puede estar dispersada en un segundo
polímero y no en un tercer polímero. Para ilustrar algu-
nas de las estructuras, se enumeran a continuación las va-
rias combinaciones de estructuras de polímeros posibles,
en las que todas las estructuras son completas, contraria-
mente a las estructuras parciales. Hay implicados tres --
30 polímeros (A, B y C). El subíndice "c" significa una es-
trutura continua, mientras que el subíndice "d" signifi-
ca una estructura dispersa. Así pues, la denominación --
"A_cB" significa que el polímero A es continuo con el polí-
mero B, y la denominación "B_dC" significa que el polímero

1 - B está disperso en el polímero C, etc:

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

10 Por medio de la práctica de esta invención, es posible mejorar un tipo de propiedad física de la mezcla compuesta, no causando al mismo tiempo un deterioro importante en otra propiedad física. En el pasado, 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, al polímero termoplástico para mejorar la resistencia al impacto, necesariamente se obtendría --

15 una mezcla compuesta con una temperatura de distorsión -- térmica (HDT) significativamente reducida. Esto se debe al hecho de que el caucho amorfo forma partículas individuales en la mezcla compuesta, y el caucho, casi por definición, tiene una HDT sumamente baja, alrededor de la temperatura ambiente. Sin embargo, en la presente invención es posible mejorar de modo importante la resistencia al --

20 impacto sin perjudicar la temperatura de distorsión térmica.

25 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 --

30

1 del copolímero de bloque son suficientes para estabilizar una mezcla de 5 a 90 partes en peso de polinitrilo con 90 a 5 partes en peso de un termoplástico para ingeniería -- distinto.

5 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 compolímeros de blo-- que tienen esta capacidad para estabilizar una amplia va--
10 riedad de polímeros en un amplio intervalo de concentra-- ciones, ya que son osidativamente estables, tienen esen-- cialmente una viscosidad infinita a tensión de cizalladu-- ra cero, y conservan la estructura del retículo o del do-- minio en la masa fundida.

15 Otro aspecto importante de la invención es que la fa-- cilidad de tratamiento y formación de las varias polimez-- clas se mejora mucho empleando copolímeros de bloques co-- mo estabilizantes.

20 Los copolímeros de bloques empleados en la composi-- ción según la invención pueden tener una variedad de es-- tructuras geométricas, ya que la invención no depende de ninguna estructura geométrica específica, sino más bien -- de la constitución química de cada uno de los bloques de polímero. Así pues, los copolímeros de bloque pueden ser
25 lineales, radiales o ramificados. Los métodos de prepara-- ción de tales polímeros son conocidos en la técnica. La estructura de los polímeros está determinada por sus mé-- todos de polimerización. Por ejemplo, se obtienen políme--
30 ros lineales por introducción en secuencia de los monóme-- ros deseados en el recipiente de reacción cuando se usan

1 iniciadores tales como litio-alcoholes o dilitio-estilbene-
no, o copulando un copolímero de bloque de dos segmentos
con un agente de copulación difuncional. Pueden obtenerse
5 estructuras ramificadas, por el contrario, usando agentes
de copulación adecuados que tengan una funcionalidad
de tres o más con respecto a los polímeros precursores. -
El acoplamiento puede efectuarse con agentes de copuladores
multifuncionales, tales como dihalo-alcanos o -alque-
nos y divinil-benceno, así como ciertos compuestos pola-
10 res, tales como halogenuros de silicio, siloxanos o ésteres
de alcoholes monohidroxilados con ácidos carboxílicos.
La presencia de cualquier residuo de copulación en el po-
límero puede ignorarse para una adecuada descripción de -
los polímeros que forman parte de las composiciones de es-
15 ta invención. Igualmente, en sentido genérico, pueden --
ignorarse también las estructuras específicas. La inven-
ción se aplica especialmente al uso de polímeros hidrogeno-
nados selectivamente que tienen la configuración, antes -
de la hidrogenación, de las siguientes especies típicas:
20 poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SBS)
poliestireno-poliisopreno-poliestireno (SIS)
poli(alfa-metilestireno)-polibutadieno-poli(alfa-
metilestireno), y
25 poli(alfa-metilestireno)-poliisopreno-poli(alfa-
metilestireno).

Ambos bloques A y B de polímero pueden ser, o bien -
bloques de homopolímeros o de copolímeros al azar, siem-
pre que cada bloque de polímero predomine en al menos una
clase de los monómeros que caracterizan a los bloques de
30 polímero. El bloque A de polímero puede comprender homo-

1 -polímeros 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
unidades de monoalquénil-areno. La expresión "monoalque-
5 nil-areno" se usará en el sentido de incluir especialmen-
te estireno y sus análogos y homólogos, incluyendo alfa-me-
tilestireno y estirenos sustituidos en el anillo, particu-
larmente estirenos metilados en el anillo. Los monoalque-
nil-arenos preferidos son estireno y el alfa-metilestire-
10 no, y el estireno se prefiere particularmente. Los blo-
ques B de polímero pueden comprender homopolímeros de un
dieno conjugado, tal como butadieno o isopreno, y copolí-
meros de un dieno conjugado con un monoalquénil-areno, --
siempre que en los bloques B de polímero predominen las -
15 unidades de dieno conjugado. Cuando el monómero empleado
es butadieno, se prefiere que entre el 35 y el 55 por cien-
to 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 -
20 resultante es, o se parece, un bloque de copolímeros regu-
lar de etileno y buteno-1 (EB). Si el dieno conjugado em-
pleado es isopreno, el producto hidrogenado resultante es
un bloque de copolímeros regular de etileno y propileno -
(EP), o se parece al mismo.

25 La hidrogenación de los copolímeros de bloques precu-
sores se efectúa preferiblemente usando un catalizador que
comprende los productos de reacción de un compuesto de al-
cohol-aluminio con carboxilatos o alcóxidos de níquel o co-
balto, en condiciones tales que se hidrogenan de modo sus-
30 tancialmente completo al menos el 80% de los dobles enla-

1 ces alifáticos, hidrogenando al mismo tiempo no más de 25%
de los dobles enlaces aromáticos del alquénil-areno. Los
copolímeros de bloque preferidos son aquellos en que al
5 menos el 99% de los dobles enlaces alifáticos están hidro-
genados, y al mismo tiempo están hidrogenados menos del
5% de los dobles enlaces aromáticos.

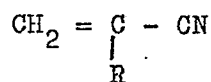
Los pesos moleculares medios de los bloques indivi-
duales pueden variar entre ciertos límites. El copolíme-
ro de bloque presente en la composición según la invención
10 tiene al menos dos bloques A de polímero terminales de un
monoalquénil-areno, que tienen un peso molecular promedio
en número de desde 5.000 a 125.000, preferiblemente de --
7.000 a 60.000, y al menos un bloque B de polímero inter-
medio de un dieno conjugado que tiene un peso molecular -
15 promedio en número de desde 10.000 a 300.000, preferible-
mente de 30.000 a 150.000. El método más exacto de deter-
minar estos pesos moleculares son los métodos de recuento
de tritio o las medidas de presión osmótica.

La proporción de los bloques A de polímero del monoal-
20 quénil-areno ha de ser de entre 8 y 55% en peso del copo-
límico de bloque, y preferiblemente entre 10 y 30% en pe-
so.

Las resinas de nitrilo útiles como resina termoplás-
tica para ingeniería son los materiales termoplásticos --
25 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, injer-
tos de copolímeros sobre un sustrato conchoide, o mezclas
de homopolímeros y/o copolímeros.

30 Los mononitrilos alfa, beta olefínicamente no satura

1 dos comprendidos aquí tienen la estructura



5

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

10

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

15

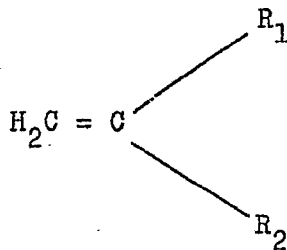
20

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

25

30

1



5

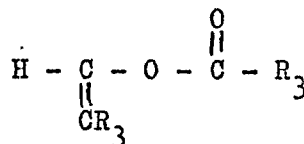
10

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 alcohilo unidos al núcleo aromático, por ej. estireno, alfa-metilestireno, vinil-tolueno, alfa-cloroestireno, orto-cloroestireno, para-cloroestireno, meta-cloroestireno, orto-metil-estireno, parametil-estireno, etil-estireno, isopropil-estireno, dicloroestireno y vinil-naftaleno. Son comonómeros especialmente preferidos el isobutileno y el estireno.

15

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

20



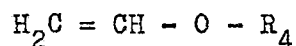
25

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

30

Son similares a los anteriores y útiles también los

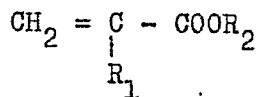
1 monómeros de éter de vinilo de fórmula general



5 donde R_4 es un grupo alcohilo 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
 o que contiene oxígeno, por ej. un radical alifático con
 10 enlaces de éter, y puede contener también otros sustituyen-
 tes, tales como halógeno y carbonilo. Los ejemplos de es-
 tos éteres de vinilo monómeros incluyen el éter de vinil-
 -metilo, éter de vinil-etilo, éter de vinil-n-butilo, éter
 de vinil-2-cloroetilo, éter de vinil-fenilo, éter de vi-
 15 nil-isobutilo, éter de vinil-ciclohexilo, éter de p-butil-
 -ciclohexilo, éter de vinilo o p-clorofenil-glicol.

Otros comonómeros son los comonómeros que contienen
 una función mono- o dinitrilo. Los ejemplos de estos in-
 cluyen metilenglutaronitrilo, (2,4-dicianobuteno-1), --
 20 cianuro de vinilideno, crotonitrilo, fumarodinitrilo, ma-
 leodinitrilo.

Otros comonómeros incluyen los ésteres de ácidos car-
 boxílicos olefinicamente no saturados, preferiblemente --
 los ésteres de alcohilo inferior de ácidos carboxílicos -
 25 alfa, beta olefinicamente no saturados, y más preferidos
 los ésteres que tienen la estructura:



30

29058

1 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 al-
cohol que tiene de 1 a 2 átomos de carbono. Los compues-
5 tos de este tipo incluyen el acrilato de metilo, acrilato
de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y -
alfa-cloroacrilato de metilo. Los más preferidos son el
acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de me-
tilo y metacrilato de etilo.

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

20 Los productos más prometedores son los copolímeros
de nitrilo que están parcialmente injertados sobre un sus-
trato 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 acilonitrilo-butadieno,
25 copolímeros de etileno-propileno, y cauchos clorados que
se usan para reforzar o hacer más tenaz el polímero. Es-
te 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.
30 por polimerización directa de monómeros, injerto de la ---

1 mezcla de monómeros de acrilonitrilo sobre el esqueleto -
de caucho, o mezclas físicas del componente cauchoide. Se
prefieren especialmente las mezclas de polímeros derivadas
mezclando un copolímero de injerto del acrilonitrilo y --
5 comonómero sobre el esqueleto de caucho con otro copolíme
ro de acrilonitrilo y el mismo comonómero. Los termoplás
ticos basados en acrilonitrilo son frecuentemente mezclas
de polímeros de un polímero de injerto y un homopolímero
no injertado.

10 Los ejemplos comerciales de resinas de nitrilo inclu
yen la resina BAREX ^(R) 210, una resina de alto contenido
de nitrilo basada en acrilonitrilo que contiene más de --
65% de nitrilo, y resina LOPAC ^(R) que contiene más de 70%
de nitrilo, del que tres cuartas partes se derivan de me-
15 tacrilonitrilo.

La expresión "resina termoplástica para ingeniería -
distinta" se refiere a las resinas termoplásticas para in
geniería diferentes de las comprendidas por los presentes
polinitrilos 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 defi-
nen más adelante en la Memoria descriptiva.

TABLA A

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

1 - 7. Termoplásticos halogenados

8. Poliamidas

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 polinitrilo 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 tra-

1 - tarse en un equipo de velocidad de cizallamiento de baja
a media a niveles comerciales de temperaturas de 340°C o
menos.

5 La resina termoplástica para ingeniería incluye tam-
bién mezclas de varias resinas termoplásticas de uso en -
ingeniería y mezclas con resinas adicionales modificado--
ras de la viscosidad.

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

10 Las poliolefinas si están presentes en las composi--
ciones según la invención son cristalinas o cristaliza--
bles. Pueden ser homopolímeros o copolímeros y pueden de-
rivarse de una alfa-olefina o 1-olefina que tiene de 2 a
15 5 átomos de carbono. Los ejemplos de poliolefinas parti-
cularmente útiles incluyen el polietileno de baja densi--
dad, polietileno de alta densidad, polipropileno isotácti-
co, poli(1-buteno), poli(4-metil-1-penteno), y los copolí-
meros de 4-metil-1-penteno con alfa-olefinas lineales o -
ramificadas. Una estructura cristalina o cristalizables
20 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 medio
en número de las poliolefinas puede ser superior a 10.000,
preferiblemente superior a 50.000. Además, el punto de -
25 fusión cristalina aparente puede ser superior a 100°C pre-
feriblemente entre 100°C y 250°C, y más preferiblemente -
entre 140°C y 250°C. La preparación de estas varias po--
liolefinas es muy conocida. Véase como texto general - -
30 "Olefin Polymers", Volumen 14, "Kirk-Othmer Encyclopedia
of Chemical Technology" páginas 217-335 (1967).

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

10 Cuando se emplea un polipropileno, es el llamado po-
lipropileno isotáctico, y no el polipropileno atáctico. --
El peso molecular medio en número del polipropileno emplea-
do puede ser superior 100.000. El polipropileno puede --
prepararse usando métodos de la técnica anterior. Depen-
15 diendo del catalizador específico y de las condiciones de
polimerización empleadas, el polímero producido puede con-
tener moléculas atácticas, así como isotácticas, sindio--
tácticas o las llamadas de estereobloque. Pueden separar-
se éstas por extracción selectiva con disolventes, para --
20 dar productos de bajo contenido de material atáctico que
cristaliza de modo más completo. Los polipropilenos co-
merciales preferidos se preparan generalmente usando un --
catalizador sólido, cristalino, insoluble en hidrocarbua-
ros, hecho de una composición de tricloruro de titanio y
25 un compuesto de alcoholo-aluminio, por ej. cloruro de --
triethyl-aluminio o cloruro de diethyl-aluminio. Si se de-
sea, el polipropileno empleado es un copolímero que con-
tiene cantidades pequeñas (de 1 a 20 por ciento en peso)
de etileno u otra alfa-olefina como comonomero.

30 El poli(1-buteno) tiene preferiblemente una estruc--

1 -tura isotáctica. Los catalizadores usados para preparar
poli(1-buteno) son preferiblemente compuestos organometá-
licos denominados comúnmente catalizadores de Ziegler-
5 -Natta. Un catalizador típico es el producto de la inte-
racción de la mezcla de cantidades equimoleculares de te-
tracloruro de titanio y trietilaluminio. El procedimien-
to de fabricación se efectúa normalmente en un diluyente
inerte tal como hexano. Las operaciones de fabricación,
en todas las fases de la formación del polímero, se efec-
10 túan de tal modo que se garantice una exclusión rigurosa
de agua, incluso en trazas.

Una poliolefina muy adecuada es el poli(4-metil-1-
-penteno). El poli(4-metil-1-penteno) tiene un punto de
fusión cristalino aparente de entre 240 y 250°C y una den-
15 sidad relativa de entre 0,80 y 0,85. El 4-metil-1-pente-
no monómero se fabrica comercialmente por dimerización de
propileno catalizada con metal alcalino. La homopolimeri-
zación de 4-metil-1-penteno con catalizadores de Ziegler-
-Natta se describe en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical
20 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 tan-
to, el poli(4-metil-1-penteno) disponible en el comercic
25 es realmente un copolímero con pequeñas proporciones de -
otras alfa-olefinas, juntamente con la adición de siste-
mas estabilizantes adecuados de oxidación y de la masa -
fundida. Estos copolímeros se describen en la Kirk-Othmer
Encyclopedia of Chemical Technology, volumen suplemento,
30 págs. 792-907 (2ª edición, 1971), y están disponibles con

1 la marca de fábrica resina TPX ^(R). Las alfa-olefinas tí-
picas son alfa-olefinas lineales que tienen de 4 a 18 áto-
mos de carbono. Las resinas adecuadas son copolímeros de
4-metil-1-penteno con de 0,5 a 30% en peso de una alfa-ole-
5 fina lineal.

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

10 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.

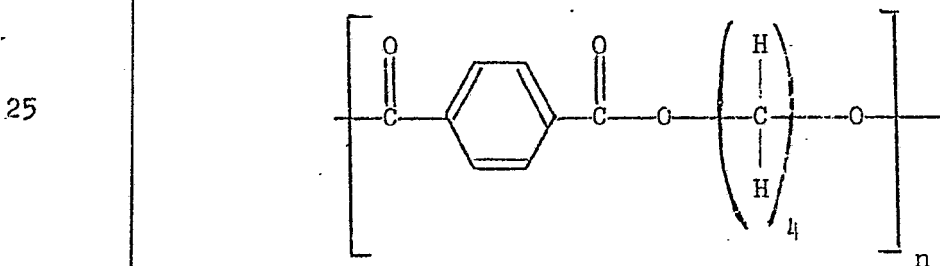
15 Un grupo particularmente útil de poliésteres son los
poliésteres termoplásticos preparados condensando un áci-
do dicarboxílico o los derivados de alcohol inferior, é-
ter halogenuro de ácido o anhídrido del mismo, con un gli-
col, según métodos muy conocidos en la técnica.

20 Entre los ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáti-
cos 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-carbo-
xifenoacético, p,p'-dicarboxidifenilo, p,p'-dicarboxidife-
nilsulfona, ácido p-carboxifenoxiacético, ácido p-carboxi-
25 fenoxipropiónico, ácido p-carboxifenoxibutírico, ácido p-
-carboxifenoxivalérico, ácido p-carboxifenoxihexanoico, -
p,p'-dicarboxidifenilmetano, p,p'-dicarboxidifenilpropano,
p,p'-dicarboxidifeniloctano, ácido 3-alcohol-4-(beta-car-
boxietoxi)-benzoico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, y -
30 ácido 2,7-naftalen-dicarboxílico. Pueden emplearse tam--

1 . también mezclas de ácidos dicarboxílicos. Se prefiere parti-
 ularmente el ácido tereftálico.

5 Los glicoles adecuados para preparar los poliésteres
 incluyen los alcoholenglicoles de cadena recta de 2 a 12
 10 átomos de carbono, tales como etilenglicol, 1,3-propilen-
 glicol, 1,6-hexilenglicol, 1,10-decametilenglicol, 1,12-
 -dodecametilenglicol. Los glicoles aromáticos pueden es-
 tar sustituidos total o parcialmente. Los compuestos - -
 dihidroxilados aromáticos adecuados incluyen el p-xililen
 10 glicol, pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, o deriva-
 dos sustituidos con alcohol de estos compuestos. Otro -
 glicol adecuado es el 1,4-ciclohexano-dimetanol. Los gli-
 coles preferidos especialmente son los alcoholenglicoles
 de cadena recta que tienen de 2 a 4 átomos de carbono.

15 Un grupo preferido de poliésteres son el poli(teref-
 talato de etileno), poli(tereftalato de propileno) y po-
 li(tereftalato de butileno). Un poliéster preferido es -
 el poli(tereftalato de butileno). El poli(tereftalato de
 20 butileno), un copolímero cristalino, puede formarse por -
 policondensación de 1,4-butanodiol y tereftalato de dime-
 tilo o ácido tereftálico, y tiene la fórmula general



30

29058

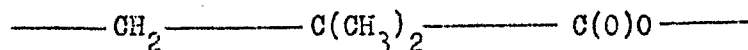
1 donde n varía de 70 a 140. El peso molecular promedio del poli(tereftalato de butileno) varía preferiblemente entre 20.000 y 25.000.

5 El poli(tereftalato de butileno) está disponible en el comercio con la marca de fábrica de VALOX^(R), que es poliéster termoplástico. Otros polímeros comerciales son el CELANEX^(R), TENITE^(R), y VITUP^(R).

10 Otros poliésteres útiles incluyen los ésteres celulósicos. Los ésteres celulósicos termoplásticos empleados aquí se usan ampliamente como materiales para moldeo, recubrimiento y formadores de película, y son bien conocidos. Estos materiales incluyen las formas termoplásticas sólidas del nitrato de celulosa, acetato de celulosa (por ej. diacetato 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.

20 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

25



30

es decir unidades derivadas de pivalolactona. Preferiblemente, el poliéster es un homopolímero de pivalolactona. No obstante, se incluyen también los copolímeros de piva-

1 lactona con no más de 50 moles por ciento, y preferible
mente no más de 10 moles por ciento, de otras beta-propio-
lactonas, tales como beta-propiolactona, alfa, alfa-di-
5 etil-beta-propiolactona, y alfa-metil-alfa-etil-beta-pro-
piolactona. La expresión "beta-propiolactonas" se refie-
re 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-propiolacto-
10 nas preferidas son las que contienen un átomo de carbono
terciario o cuaternario en posición alfa con respecto al
grupo carbonilo. Se prefieren especialmente las alfa, al-
fa-dialcohol-beta-propiolactonas en las que cada uno de --
los grupos alcohol tiene independientemente de uno a --
cuatro átomos de carbono. Son ejemplos de monómeros úti-
15 les:

 alfa-etil-alfa-metil-beta-propiolactona,
 alfa-metil-alfa-isopropil-beta-propiolactona,
 alfa-etil-alfa-n-butil-beta-propiolactona,
 alfa-clorometil-alfa-metil-beta-propiolactona,
20 alfa, alfa-bis(clorometil)-beta-propiolactona, y
 alfa, alfa-dimetil-beta-propiolactona (pivalolacto-
na).

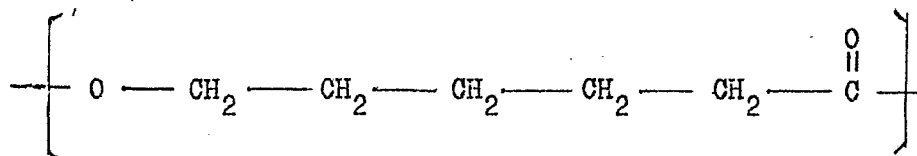
 Estas polipivalolactonas tienen un peso molecular --
promedio de más de 20.000 y un punto de fusión de más de
25 120°C.

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

30

29058

1



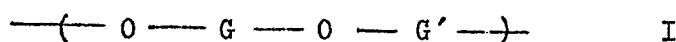
5

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

10

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

15



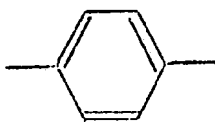
20

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

25

30

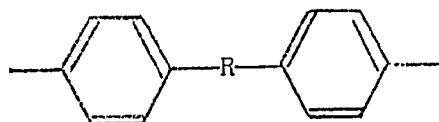
1



II

5

y



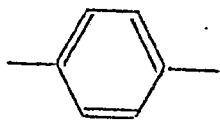
III

10

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

15

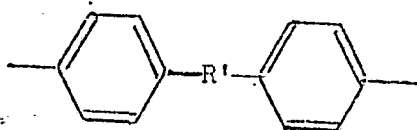
20



IV

y

25



V

30

29058

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 áto-
 mos de carbono inclusive, con las condiciones de que cuan-
 5 do 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 poliari-
 len-poliéteres de este tipo muestran excelentes propieda-
 des físicas, así como una excelente estabilidad térmica,
 10 oxidativa y química. Los poli(aril-poliéteres) están dis-
 ponibles con la marca de fábrica ARVICON[®], (Poliaril-éte-
 res), que tienen una temperatura de fusión de entre 280°C
 y 310°C.

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



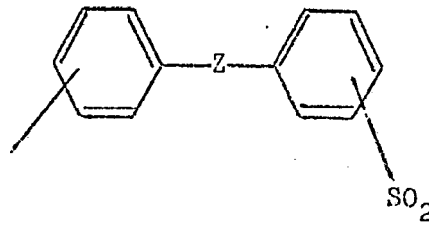
20 en las que Ar es un radical aromático divalente y puede -
 variar de unidad a unidad en la cadena de polímero (para
 formar copolímeros de diversas clases). Las poli(sulfo-
 nas) termoplásticas tienen generalmente al menos algunas
 unidades de la estructura

25

30

1

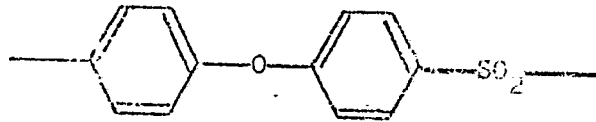
5



10

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

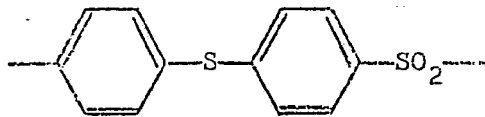
15



20

otro tiene unidades que se repiten de fórmula

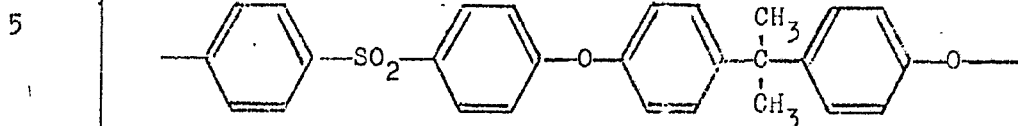
25



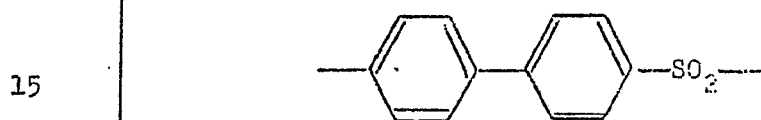
30

29058

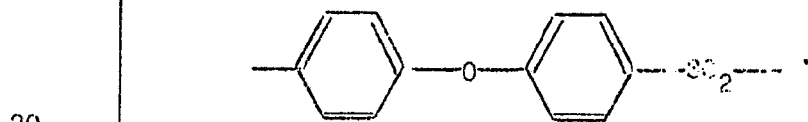
1 y otros tienen unidades que se repiten de fórmula



10 o unidades copolimerizadas en varias proporciones, de --- fórmula

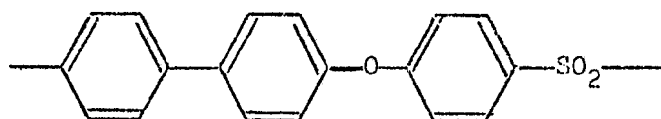


y



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

25

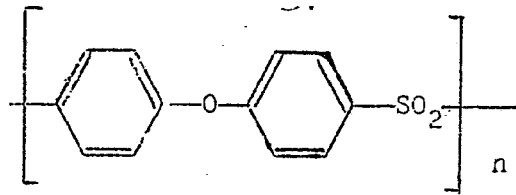


30

1

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

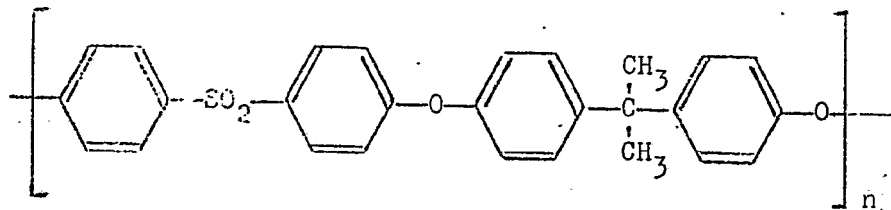
5



10

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

15



20

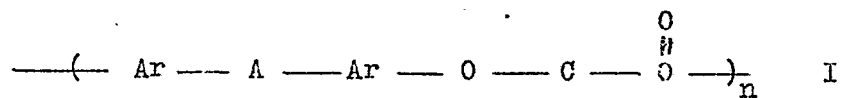
son también útiles como resinas termoplásticas para ingeniería.

25

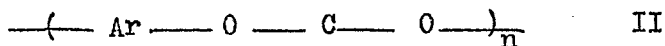
Los policarbonatos que pueden estar presentes en las composiciones de acuerdo con la invención son de las fórmulas generales

30

y



1



5

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

10

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.

15

20

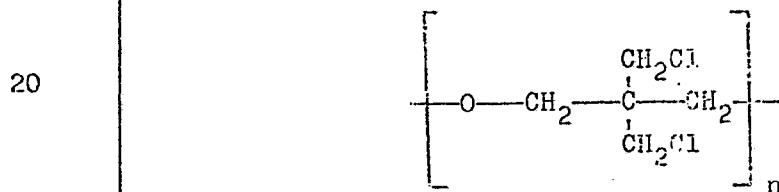
25

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'-isopropilendifenol 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 230°C. Pueden prepararse otros policarbonatos

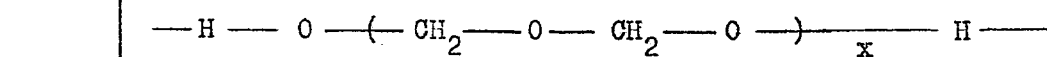
30

1 haciendo reaccionar otros compuestos dihidroxilados, o --
 5 mezclas de compuestos dihidroxilados, con fosgeno. Los --
 compuestos dihidroxilados pueden incluir compuestos dihi-
 droxilados alifáticos, aunque para lograr las mejores pro-
 piedades a alta temperatura son esenciales los anillos --
 aromáticos. Los compuestos dihidroxilados pueden incluir
 en la estructura enlaces de diuretano. Asimismo, parte -
 de la estructura puede sustituirse por enlace de siloxa--
 no.

10 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 trióxano. Estos homo-
 polímeros de poliacetal están disponibles en el comercio
 15 con la marca de fábrica de DELRIN^(R). Una resina de tipo
 poliéter relacionada está disponible con la marca de fá-
 brica de PENTON^(R) y tiene la estructura



25 La resina de acetal preparada a partir de formaldehí-
 do tiene un alto peso molecular y una estructura tipifica-
 da por la siguiente:

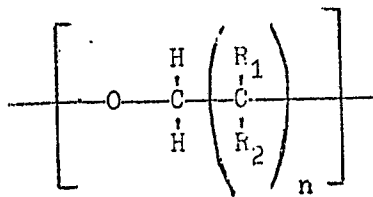


1 donde los grupos terminales se derivan de proporciones --
 controladas de agua, y la x indica un número grande (pre-
 feriblemente 1500) de unidades de formaldehído unidas en
 5 secuencia de "cabeza a cola". Para aumentar la resisten-
 cia térmica y química, los grupos terminales se convier-
 ten típicamente en ésteres o éteres.

También se incluyen en la expresión de resinas de po-
 liacetal los copolímeros de poliacetal. Estos copolíme-
 ros incluyen copolímeros de bloque de formaldehído con mo-
 10 nómeros o prepolímero de otros materiales capaces de pro-
 porcionar hidrógenos activos, tales como alcoholenglico-
 les, polióxíoles, copolímeros de acetato de vinilo-ácido -
 acrílico, o polímero de butadieno reducido/acrilonitrilo.

Celanose tiene disponible en el comercio un copolíme-
 15 ro de formaldehído y óxido de etileno con la marca de fá-
 brica de CELCON^(R), que es útil en las mezclas de la pre-
 sente invención. Estos copolímeros tienen típicamente --
 una estructura que comprende unidades que se repiten que
 tienen la fórmula

20



25

donde cada R₁ y R₂ está seleccionado del grupo que consta
 de hidrógeno, alcohol inferior y alcoholes inferiores --
 sustituidos por halógeno, y donde n es un número entero --
 30 de cero a tres, y donde n es cero en del 85% al 99,9% de

1 las unidades que se repiten.

5 El formaldehído y el trioxano pueden copolimerizar--
se con otros aldehídos, éteres cíclicos, compuestos viní-
licos, cetenas, carbonatos cíclicos, epóxidos, isocianatos
y éteres. Estos compuestos incluyen el óxido de etileno,
1,3-dioxolano, 1,3-dioxano, 1,3-dioxepeno, epiclorhidrina,
óxido de propileno, óxido de isobutileno y óxido de esti-
reno.

10 También pueden emplearse poliuretanos, conocidos ade-
más como resinas de isocianatos, como resina termoplásti-
ca para ingeniería, siempre que sean termoplásticos y no
termoendurecibles. Son adecuados, por ejemplo, los poliu-
retanos formados a partir de toluendi-isocianato (TDI) o
defenil-metano-4,4-di-isocianato (MDI) y una amplia gama
15 de polioles, tales como polioxietilenglicol, polioxipropi-
lenglicol, poliésteres terminados en hidróxilo, polioxieti-
len-oxipropilenglicoles.

20 Estos poliuretanos termoplásticos están disponibles
con la marca de fábrica Q-THANE[®] y con la marca de fá-
brica PELLETHANE[®] CPR.

25 Otro grupo de termoplásticos de ingeniería útiles in-
cluyen los termoplásticos halogenados que tienen una es-
tructura esencialmente cristalina y un punto de fusión de
más de 120°C. Estos termoplásticos halogenados incluyen
los homopolímeros y copolímeros derivados de tetrafluoro-
tileno, clorotrifluoroetileno, bromotrifluoroetileno, --
fluoruro de vinilideno y cloruro de vinilideno.

30 Politetrafluoroetileno (PTFE) es el nombre dado a po-
límeros completamente fluorados de fórmula química básica
---(- CF₂ --- CF₂ ----)-_n que contiene 76% en peso de

1 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[®]
y con la marca de fábrica FLUON[®]. También se dispone --
5 de policlorotrifluoroetileno (PCTFE) y polibromotrifluoro-
etileno (PBTFE) en altos pesos moleculares, y pueden emplear
se en la presente invención.

Son polímeros halogenados especialmente preferidos --
los homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilide--
10 nc. Los homopolímeros de poli(fluoruro de vinilideno) --
son los polímeros parcialmente fluorados de fórmula quí--
mica $\text{---}(\text{---CH}_2\text{---CF}_2\text{---})_n$. Estos polímeros son polí-
meros lineales tenaces con un punto de fusión cristalina --
de 170°C. Se dispone del homopolímero comercial con la --
15 marca de fábrica KYNAR[®]. La expresión "poli(fluoruro --
de vinilideno)" tal como se usa aquí, se refiere no sólo
a los homopolímeros normalmente sólidos de fluoruro de vi-
nilideno, sino también a los copolímeros normalmente sólidos
20 de fluoruro de vinilideno que contienen al menos 50%
en moles de unidades de fluoruro de vinilideno polimeriza-
do, preferiblemente al menos 70% en moles de fluoruro de
vinilideno, y más preferiblemente al menos 90% en moles.
Son comonomeros adecuados las olefinas halogenadas que --
contienen hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo el di--
25 clorodifluoroetileno simétrico, el fluoruro de vinilo, --
cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, perfluoropropene-
no, perfluorobutadieno, clorotrifluoroetileno, tricloroe-
tileno y tetrafluoroetileno.

Otro grupo útil de termoplásticos halogenados inclu-
30 ye los homopolímeros y copolímeros derivados de cloruro --

1 de vinilideno. Se prefieren especialmente los copolímeros
cristalinos de cloruro de vinilideno. Los copolímeros de
cloruro de vinilideno normalmente cristalino que son úti-
5 les en la presente invención son los que contienen al me-
nos 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, ace-
tato de vinilo, propionato de vinilo, acrilonitrilo, acri-
10 latos de alcohol y aralcohol que tienen grupos alcohol
y aralcohol de hasta alrededor de 8 átomos de carbono, -
el ácido acrílico, la acrilamida, los éteres vinil-alcohí-
licos, las vinilalcohol-cetonas, la acroleína, los éteres
de alilo y otros, butadieno y cloropreno. También pue-
den emplearse ventajosamente composiciones ternarias con-
15 ciadas. Son representativos de tales polímeros los com-
puestos de al menos 70% en peso de cloruro de vinilideno
con el resto constituido, por ejemplo, por acroleína y clo-
ruro de vinilo, ácido acrílico y acrilonitrilo, acrilatos
de alcohol y metacrilatos de alcohol, acrilonitrilo y -
20 butadieno, acrilonitrilo y ácido itacónico, acrilonitrilo
y acetato de vinilo, propionato de vinilo o cloruro de vi-
nilo, ésteres o éteres de alilo y cloruro de vinilo, buta-
dieno y acetato de vinilo, propionato de vinilo o cloruro
de vinilo y éteres de vinilo y cloruro de vinilo. También
25 se conocerán polímeros cuaternarios de composición monóme-
ra similar. Son particularmente útiles para los fines de
la presente invención los copolímeros de desde 70 a 95% en
peso de cloruro de vinilideno siendo el resto cloruro de
vinilo. Tales copolímeros pueden contener cantidades y -
30 tipos convencionales de plastificantes, estabilizantes, -

1 -- nucleadores y auxiliares de extrusión. Además, pueden --
usarse mezclas de dos o más de tales polímeros de cloruro
de vinilideno normalmente cristalinos, así como mezclas --
que comprenden tales polímeros normalmente cristalinos en
5 combinación con otros modificadores polímeros, por ej. --
los copolímeros de etileno-acetato de vinilo, estireno-an-
hídrido maleico, estireno-acrilonitrilo y polietileno.

Poliamida significa un producto de condensación que
contiene grupos amida aromáticos y/o alifáticos que se --
10 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
15 grupos amino y de ácido carboxílico; o polimerizando pro-
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-
20 gún se ha definido anteriormente, juntamente con propor-
ciones sustancialmente equimolares de una diamina y un --
ácido dicarboxílico. El ácido dicarboxílico puede usarse
en forma de un derivado funcional del mismo, por ejemplo
un éster.

25 La expresión "proporciones sustancialmente equimola-
res" (de la diamina y del ácido dicarboxílico) se usa pa-
ra cubrir tanto las proporciones equimoleculares estric-
tas como las separaciones ligeras de las mismas implica-
das en las técnicas convencionales para estabilizar la --
30 viscosidad de las poliamidas resultantes.

1 Como ejemplos de dichos ácidos mono-aminomonocarboxí-
licos o lactamas de los mismos pueden citarse los compues-
tos que contiene de 2 a 16 átomos de carbono entre los --
grupos amino y de ácido carboxílico, formando dichos áto-
5 mos de carbono un anillo con el grupo -CO.NH - en el caso
de una lactama. Como ejemplos particulares de los ácidos
aminocarboxílicos y las lactamas, pueden citarse el ácido
 ξ -aminocaproico, la butirolactama, pivalolactama, ca--
 prolactama, capril-lactama, enantolactama, undecanolacta-
10 ma, dodecanolactama y los ácidos 3- y 4-aminobenzoico.

 Los ejemplos de las diaminas citadas son las diamini-
nas de fórmula general $H_2N(CH_2)_nNH_2$, donde n es un número
entero de 2 a 16, tales como trimetilendiamina, tetrame-
tilendiamina, pentametilendiamina, octametilendiamina, de
15 cametilendiamina, dodecametilendiamina, hexadecametilendia-
mina, y especialmente hexametilendiamina.

 También son ejemplos las diaminas alcoholadas en un
átomo de carbono, por ej. la 2,2-dimetilpentametilendiami-
na y la 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina. Otras
20 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-
nil-sulfona, 4,4'-diaminodifenil-éter y 4,4'-diaminodife-
nilmetano; y las diaminas cicloalifáticas, por ejemplo el
25 diaminodiciclohexilmetano.

 Los ácidos dicarboxílicos citados pueden ser aromáti-
cos, por ejemplo ácidos isoftálico y tereftálico. Los --
ácidos dicarboxílicos preferidos son de fórmula $HOOC.Y.COOH$,
donde Y representa un radical alifático divalente que con-
30 tiene al menos 2 átomos de carbono, y son ejemplos de ta

1 - les ácidos el ácido sebácico, ácido octadecanodioico, áci
do subérico, ácido azelaico, ácido undecanodioico, ácido
glutárico, ácido pimélico, y especialmente ácido adípico.
El ácido oxálico es también un ácido preferido.

5 Específicamente, las poliamidas siguientes pueden in
corporarse en las mezclas de polímeros termoplásticos de
la invención:

 Polihexametilen-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)
 polihexametilen-azelaamida (nylon 6:9)
 polihexametilen-sebacamida (nylon 6:10)
 polihexametilen-isoftalamida (nylon 6:iP)
 polimetaxililenedipamida (nylon 6:6T)
20 poliamida de hexametilen-diamida y ácido n-dodecano-
 dioico (nylon 6:12)
 poliamida de dodecametilendiamina y ácido n-dodeca-
 nodioico (nylon 12:12)
 Pueden usarse también copolímeros de nylon, por ejem
25 plo copolímeros de los siguiente:
 hexametilen-adipamida/caprolactama (nylon 6:6/6)
 hexametilen-adipamida/hexametilen-isoftalamida
 (nylon 6:6/6ip)
 hexametilen-adipamida/hexametilen-tereftalamida
30 (nylon 6:6/6T)

1 trimetilhexameten-oxamida/hexameten-oxamida
(nylon trimetil-6:2/6:2)
hexameten-adipamida/hexameten-azelaamida
(nylon 6:6/6:9)

5 hexameten-adipamida/hexameten-azelaamida/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.

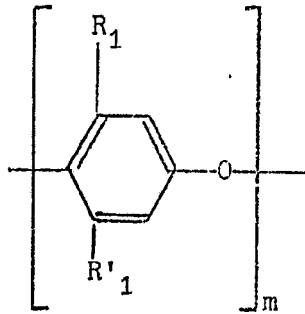
15 Para igualar mejor las características de viscosidad de la resina termoplástica para ingeniería, el polinitrilo y el copolímero de bloques, a veces es útil mezclar -- primero la resina termoplástica para ingeniería distinta con un modificador de viscosidad, antes de mezclar la mezcla resultante con el polinitrilo y el copolímero de bloques. Los modificadores de viscosidad adecuados tienen una viscosidad relativamente alta, una temperatura de fusión de más de 230°C, y tienen una viscosidad que no es muy sensible a los cambios de temperatura. Los ejemplos de modificadores de viscosidad adecuados incluyen el polióxido de (2,6-dimetil-1,4-fenileno) y las mezclas de polióxido de (2,6-dimetil-1,4-fenileno) con poliestireno.

25 Los poli(óxidos de fenileno) incluidos como posibles modificadores de viscosidad pueden representarse por medio de la fórmula siguiente

30

1

5



10

15

20

25

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 hidroxycarbono exentos de átomos de carbono alfa terciarios alifáticos, y radicales de halohidroxycarbono 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).

30

Comercialmente, el poli(óxido de fenileno) está disponible en forma de mezcla con resina de estireno. Estas

1 -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 preferi-
do cuando se emplea una mezcla de poli(óxido de fenileno)/
5 poliestireno está entre 10.000 y 50.000, y preferiblemen-
te alrededor de 30.000.

La cantidad de modificador de viscosidad empleada de-
pende fundamentalmente de la diferencia entre las viscosi-
dades del copolímero de bloques y la resina termoplástica
10 para ingeniería a la temperatura T_p . Las cantidades pue-
den estar comprendidas entre 0 y 100 partes en peso de mo-
dificador 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
15 para ingeniería.

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 --
20 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
25 termoplástica para ingeniería y el polinitrilo) tiene aún
la forma y la continuidad del objeto moldeado o extruído
y está intacta estructuralmente sin alabeo ni desestrati-
ficación, y el disolvente a reflujo no lleva ninguna ma--
teria en partículas insoluble. Si se cumplen estos crite-
rios, tanto las fases extraída como no extraída están en-
30

1 -trelazadas y son continuas. La fase no extraída debe ser
continua porque está geométrica y mecánicamente intacta.
La fase extraída tiene que haber sido continua antes de -
la extracción, ya que la extracción cuantitativa de una -
5 fase dispersa de una matriz insoluble es altamente impro-
bable. Finalmente, tiene que haber presentes retículos -
entrelazados para que haya fases continuas simultáneas. -
Asimismo, la confirmación de la continuidad de la fase no
extraída puede confirmarse por examen microscópico. En -
10 las mezclas de la presente invención que tienen más de --
dos componentes, la naturaleza entrelazante y la continui-
dad de cada fase separada puede establecerse por extrac--
ción selectiva.

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

Un aspecto importante de la presente invención es que
las proporciones relativas de los diversos polímeros en
25 la mezcla pueden variarse en un amplio intervalo. Las --
proporciones relativas de los polímeros se muestran a con-
tinuación en partes en peso (comprendiendo la mezcla to--
tal 100 partes):

30

29058

1 -ble husillo y extrusoras de termoplásticos que tienen una
relación L/D de al menos 20:1 y una relación de compresión
de al menos 3 ó 4:1.

5 La temperatura de mezcla o de tratamiento (T_p) se se-
lecciona según los polímeros particulares de mezclar. Por
ejemplo, cuando se mezclan en estado fundido los políme-
ros, 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.
10 Además, como se explica después de modo más completo, la
temperatura de tratamiento puede elegirse también de modo
que permita la mezcla isoviscosa de los polímeros. La --
temperatura de mezcla o de tratamiento puede elegirse en-
tre 150°C y 400°C, y preferiblemente entre 230°C y 300°C.

15 Otro parámetro que es importante en la mezcla en es-
tado fundido para asegurar la formación de retículos entre
lazados es la igualación de las viscosidades del copolíme-
ro de bloques, el polinitrilo y la resina termoplástica -
para ingeniería distinta (mezcla isoviscosa) a la tempera-
20 tura y la tensión de cizallamiento del proceso de mezcla.
Cuanto mejor sea la interdispersión de la resina para in-
geniería y el polinitrilo en el retículo del copolímero -
de bloques, mejor será la posibilidad de formación de re-
tículos entrelazados co-continuos por posterior enfriamien-
25 to. Por lo tanto, se ha encontrado que cuando el copolí-
mero de bloques tiene una viscosidad η poises a una ten-
peratura T_p y una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} ,
se prefiere que la resina termoplástica para ingeniería -
y/o el polinitrilo tengan tal viscosidad a la temperatura
30 T_p y a la velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} que la re

1 - lación de la viscosidad del copolímero de bloques dividi-
da por la viscosidad de la resina termoplástica para inge-
niería y/o el polinitrilo esté entre 0,2 y 4,0, y preferi-
blemente entre 0,8 y 1,2. Por consiguiente, tal como se
5 usa aquí, mezclado isoviscoso significa que la viscosidad
del copolímero de bloques dividida por la viscosidad del
otro polímero o mezcla de polímeros a la temperatura T_p y
una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} está entre 0,2
y 4,0. Ha de advertirse también que, en el interior de -
10 una extrusora hay una amplia distribución de velocidades
de cizallamiento. Por lo tanto, puede haber mezclado iso-
viscoso 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 políme-
15 ros es crítico. Por consiguiente, se puede elegir mezclar
el copolímero de bloques con el polinitrilo u otro políme-
ro en primer lugar, y después mezclar la mezcla resultan-
te con el termoplástico para ingeniería distinto, o se --
pueden simplemente mezclar todos los polímeros al mismo --
20 tiempo. Hay muchas variantes del orden de mezcla que pue-
de emplearse, dando como resultado las mezclas de compo-
nentes múltiples de la presente invención. Es evidente -
también que el orden de mezcla puede emplearse para igua-
lar mejor las viscosidades relativas de los varios políme-
25 ros.

El copolímero de bloques o la mezcla de copolímero -
de bloques puede seleccionarse para igualar esencialmente
la viscosidad de la resina termoplástica para ingeniería
y/o el polinitrilo. Opcionalmente, el copolímero de blo-
30 ques puede mezclarse con un aceite de amasado de caucho

1 o una resina suplementaria, tal como se describe más adelante, para cambiar las características de viscosidad del copolímero de bloques.

5 Las propiedades físicas particulares de los copolímeros de bloque son importantes para formar retículos entrelazados co-continuos. Específicamente, los copolímeros 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 -
10 newtoniana y tiende a aumentar sin límite a medida que se acerca a tensión de cizallamiento cero. Además, la viscosidad de estos copolímeros de bloques es también relativamente insensible a la temperatura. Este comportamiento -
15 reológico y la inherente estabilidad térmica de los copolímeros de bloque mejora su capacidad para conservar su estructura reticular (dominio) en la masa fundida, de modo que cuando se hacen las varias mezclas se forman retículos entrelazados y continuos.

20 El comportamiento en cuanto a viscosidad de las resinas termoplásticas para ingeniería y los polinitrilos 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 T_p
25 a la que las viscosidades del copolímero de bloques y la resina para ingeniería distinta y/o el polinitrilo estén en el intervalo requerido necesario para formar retículos entrelazados. Opcionalmente, puede mezclarse primero un
30 modificador de viscosidad, tal como se ha descrito anteriormente, con la resina termoplástica para ingeniería o el polinitrilo, para conseguir la igualación de viscosidad

1 -necesaria.

5 La mezcla de copolímero de bloques parcialmente hidro-
genado, polinitrilo y resina termoplástica para ingenie-
ría distinta puede mezclarse con un aceite extendedor de
10 los usados ordinariamente en el tratamiento de caucho y -
plásticos. Se prefieren especialmente los tipos de acei-
te que son compatibles con los bloques de polímero elastó-
mero del copolímero de bloque. Aunque son satisfactorios
los aceites de superiores contenidos en compuestos aromá-
15 ticos, se prefieren particularmente los aceites blancos -
derivados de petróleo que tienen baja volatilidad y menos
de 50% de contenido de aromáticos, determinado por el mé-
todo de gel de arcilla (propuesta de método ASTM D 2007).
Los aceites tienen preferiblemente un punto de ebullición
inicial superior a 260°C.

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

20 La mezcla de copolímero de bloques parcialmente hidro-
genado, polinitrilo y resina termoplástica para ingeniería
distinta puede mezclarse además con una resina. La resi-
na adicional puede ser una resina mejorada del flujo tal
como una resina de alfa-metil-estireno y una resina plasti-
25 ficante de bloques finales. Las resinas plastificantes -
de bloques finales adecuadas incluyen las resinas de cuma-
rona-indeno, los copolímeros de vinil-tolueno-alfa-metil-
-estireno, las resinas de poliindeno y las resinas de po-
liestireno de bajo peso molecular.

30 La cantidad de resina adicional puede variar entre -

1 0 y 100 phr, y preferiblemente de 5 a 25 phr.

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

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

10 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, 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 sustitutos de metales y en aquellas aplicaciones en las que se necesita un elevado rendimiento.

20 En el Ejemplo ilustrativo que se da a continuación 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 24:1 y un husillo de relación de compresión 3,8:1.

1

Los diversos materiales empleados en las mezclas se indican a continuación:

5

1) Copolímero de bloques - un copolímero de bloques hidrogenado selectivamente según la invención que tiene una estructura Es-EB-Es. (Es = estireno).

2) Aceite - aceite extendedor de caucho TUFFLO 6056.

3) Nylon 6 - poliamida PLASKON[®] 3207.

4) Nylon 6-12 - poliamida ZYTEL[®]

10

5) Polipropileno - un polipropileno esencialmente isotáctico 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

15

7) Policarbonato - policarbonato MERIGN[®] M-40

8) Poli(éter-sulfona) - 200P

9) Poliuretano - PELLETHANE[®] CER

10) Poliacetil - DELRIN[®] 500

11) Poli(acrilonitrilo-co-estireno) -BAREX[®] 210

20

12) Polímero fluorado - copolímero de poli(fluoruro de vinilideno) TEFZEL[®] 200.

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

Ejemplo ilustrativo

25

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 las mezclas de polímeros, para igualar mejor la viscosidad con el polinitrilo y/u otra resina termoplástica para ingeniería de tinta. También se prepararon mezclas comparativas que no

30

1 - contenían un copolímero de bloques. Sin embargo, estas -
mezclas no se mezclaron fácilmente. Por el contrario, en
todas las mezclas que contenían un copolímero de bloques
la mezcla de polímeros se mezcló fácilmente, y el produc-
5 to de extrusión era de aspecto homogéneo. Además, en to-
das las mezclas que contenían un copolímero de bloques la
polimezcla resultante tenía los retículos continuos entre
lazados deseados establecidos por los criterios descritos
anteriormente.

10 Las composiciones se presentan a continuación en la
Tabla 1.

15

20

25

30

1

REIVINDICACIONES

5

10

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:

15

20

25

30

1ª.- Un procedimiento para la preparación de una -- composición que contiene un copolímero de bloques, parcialmente hidrogenado, caracterizado porque (a) 4 a 40 partes en peso de un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado que comprende al menos dos bloques A de polímero -- terminales de un monoalquencil-areno que tiene un peso molecular 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 el que los bloques A de polímero terminales constituyen de 8 a 55% del 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 80% de los dobles enlaces alifáticos de los bloques B de polímero se han reducido por hidrogenación, se mezclan a una temperatura de tratamiento entre 150°C y 400°C, con (b) una resina de nitrilo cristalina que tiene un contenido de mononitrilo alfa, beta-olefínicamente no saturado mayor del 50%, y un punto de fusión de más de 120°C, y con (c) 5 a 48 partes en peso de al menos una --

24039

1 - resina termoplástica para ingeniería distinta seleccionada del grupo que consta de poliamidas, poliolefinas, --
5 poliésteres termoplásticos, resinas de acetal, poliuretanos termoplásticos, termoplásticos halogenados, poli(a-
5 ril-éteres), polisulfonas aromáticas y policarbonatos, --
siendo la relación en peso de la resina de nitrilo a la resina termoplástica para ingeniería distinta mayor que 1:1, de modo que se forma una polimezcla en la que al me-
nos dos de los polímeros forman entre sí retículos contí-
10 nuos entrelazados al menos parciales.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación entre la viscosidad del copolímero de bloques y la viscosidad de la resina de ni-
trilo, la resina termoplástica para ingeniería distinta, o la mezcla de la resina de nitrilo y la resina termoplás-
15 tica para ingeniería distinta, está entre 0,2 y 4,0 a la temperatura de tratamiento y una velocidad de cizallamien-
to de 100 seg^{-1} .

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la relación entre la viscosidad del copolímero de bloques y la viscosidad de la resina de ni-
trilo, la resina termoplástica para ingeniería distinta o la mezcla de la resina de nitrilo y la resina termoplás-
20 tica para ingeniería distinta, está entre 0,8 y 1,2 a la temperatura de tratamiento y una velocidad de cizallamien-
to de 100 seg^{-1} .

4ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-3ª, caracterizado porque la resina termoplástica distinta se mezcla primero con un modifi-
cador de viscosidad antes de mezclarla con la resina ter-
30

1 - moplástica 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 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el modificador de viscosidad se usa en una cantidad de 10 a 50 partes en peso por 100 partes en peso de resina termoplástica para ingeniería.

10 6ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-5ª, 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 de 10 a 30% del peso del copolímero de bloques.

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

20 8ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-7ª, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería distinta tiene un punto de fusión cristalina entre 100°C y 350°C.

25 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque la resina termoplástica para ingeniería distinta es una poliolefina que tiene un peso molecular medio numérico mayor que 10.000.

30 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª,

1 - caracterizado porque el punto de fusión cristalina aparente de la poliolefina está entre 140°C y 250°C.

5 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, 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.

10 12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque la poliolefina es un polietileno que tiene una densidad entre 0,90 y 0,94 kg/l y una cristalinidad por lo menos del 35%.

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

15 14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque la poliolefina es poli(1-buteno).

20 15ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, 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.

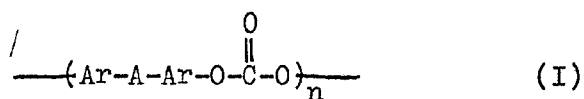
25 16ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-7ª, caracterizado porque la resina -- termoplástica para ingeniería distinta es un poliéster termoplástico que tiene un punto de fusión superior a -- 120°C.

30 17ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-7ª, caracterizado porque la resina -- termoplástica para ingeniería distinta es poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno) o poli(tereftalato de butileno).

- 1 18ª.- Un procedimiento según la reivindicación 17ª, 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 19ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-7ª, 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 20ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-7ª, caracterizado porque la resina -- termoplástica para ingeniería es una policaprolactona.
- 15 21ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-7ª, caracterizado porque la resina -- termoplástica para ingeniería distinta es una poliamida que tiene un peso molecular medio numérico superior a -- 10.000.
- 20 22ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-7ª, caracterizado porque la resina -- termoplástica para ingeniería es un homopolímero de formaldehído o trioxano.
- 25 23ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-7ª, caracterizado porque la resina -- termoplástica para ingeniería es un copolímero de poliacetal.
- 30 24ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-7ª, caracterizado porque la resina -- termoplástica para ingeniería es un homopolímero o copolímero derivado de tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno, bromotrifluoroetileno, fluoruro de vinilideno y clo

1 ruro de vinilideno.

25ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones 1ª-7ª, caracterizado porque la resina --
termoplástica para ingeniería es un policarbonato que tie
5 ne la fórmula general:



10

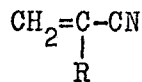
6



15 donde Ar representa un grupo fenileno o un grupo fenile-
no sustituido por alcoholo, alcoxi, halógeno o nitro, A
representa un enlace carbono-carbono o un grupo alcoholi-
deno, cicloalcoholideno, alcoholeno, cicloalcoholeno, azo,
imino, azufre, oxígeno, sulfóxido o sulfona, y n es al --
20 menos dos.

26ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones 1ª-25ª, caracterizado porque el componen-
te b) es una resina de nitrilo con la fórmula general:

25



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

1 27ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA
COMPOSICION QUE CONTIENE UN COPOLIMERO DE BLOQUES".

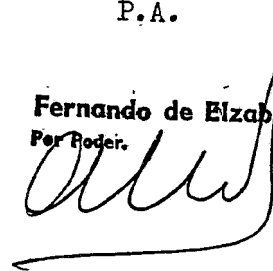
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 27.MAR1979

P.A.

Fernando de Elizaburu
Per Poder.



10

15

20

25

30

24039

JMS