

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 AI
21	478.537	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	21-9-1.978	

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

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 836.102	32 FECHA 23-9-77	33 PAIS E.U.A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09J	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION ADHESIVA FUNDIDA EN CALIENTE"		
71 SOLICITANTE (S) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. (K 4253 SPA)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda		
72 INVENTOR (ES) David Romme Hansen		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.872)		

MCS/. esta hoja es valida
Ma

1

La invención se refiere a un procedimiento para preparar una composición adhesiva fundida en caliente que comprende un copolímero de bloques elastómero, termoplástico, parcialmente hidrogenado, que tiene por lo menos dos bloques terminales A de un polímero no elastómero, de un hidrocarburo aromático substituido con monoalquenilo o monoalquenilideno y por lo menos un bloque intermedio B de un polímero elastómero, de un hidrocarburo diénico alifático conjugado, y una resina de adherencia.

5

10

Composiciones adhesivas fundidas en caliente que contienen un copolímero de bloques elastómero, termoplástico, una resina de adherencia y un aceite parafínico de dilución, son conocidas según la Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos Nº. 3.239.478, En esta composición conocida el copolímero de bloques elastómero, termoplástico, tiene por lo menos dos bloques terminales A de un polímero no elastómero, de un hidrocarburo aromático substituido con monoalquenilo o monoalquenilideno y por lo menos un bloque intermedio B de un polímero elastómero, de un hidrocarburo alifático dieno conjugado, y puede estar parcialmente hidrogenado. La composición adhesiva conocida muestra una temperatura de servicio relativamente baja. La temperatura máxima a que los copolímeros de bloques elastómeros termoplásticos retienen propiedades útiles y, sin ser vulcanizados, actúan de modo semejante a los vulcanizados, está limitada por la temperatura de reblandecimiento (T_g) de los bloques terminales A de polímero no elastómero. Según el peso molecular de los bloques terminales de polímero y de la carga, los copolímeros de bloques pueden empezar a correr o fluir a 50-105°C. Para

15

20

25

30
07059

cierto número de aplicaciones sería muy ventajoso disponer de temperaturas de servicio más altas. Por ejemplo, los adhesivos serían útiles en talleres de pintura si las cintas de protección provistas con adhesivos tuvieran una temperatura de servicio de 110-120°C.

Se ha encontrado que la temperatura de servicio de copolímeros de bloques elastómeros, termoplásticos, del tipo antes definido puede ser aumentada mezclando el copolímero de bloques con una resina determinada.

Ahora, según la invención, se proporciona una composición adhesiva fundida en caliente, que comprende: (a) 100 partes en peso de un copolímero de bloques de un tipo como se ha definido; (b) 50-200 partes en peso de una resina de adherencia compatible con el bloque B de polímero del copolímero de bloques elastómero; termoplástico; (c) 0-200 partes en peso de un aceite hidrocarburado mineral, y (d) 1-100 partes en peso de una resina de éter polifenilénico de peso molecular bajo, que tiene un peso molecular medio por viscosidad (M_{vis}) comprendido entre 6.000 y 25.000 y un punto de reblandecimiento (T_g) comprendido entre 170°C y 210°C.

Las composiciones adhesivas según la invención poseen temperaturas de servicio significativamente mayores que las composiciones adhesivas conocidas que no contienen una resina de éter polifenilénico o composiciones adhesivas que contienen resina de éter polifenilénico de alto peso molecular. Contrariamente al resultado esperado, se ha encontrado que la resina de éter polifenilénico de peso molecular bajo es mucho más preferida sobre la resina de peso molecular alto que se encuentra disponible en el mer-

5 cado. Ya que la resina de éter polifenilénico de peso molecular más alto tiene una temperatura de reblandecimiento superior a la resina de peso molecular bajo correspondiente, podría esperarse que las composiciones adhesivas que
10 contienen la resina de peso molecular superior tuvieran temperaturas de servicio más altas que las composiciones adhesivas que contienen la resina de peso molecular inferior. Sin embargo, se ha descubierto sorprendentemente que es cierto lo opuesto, es decir, que los adhesivos que
15 contienen la resina de peso molecular inferior poseen la temperatura de servicio superior.

Los copolímeros de bloques presentes en la composición según la invención son elastómeros termoplásticos. Poseen por lo menos dos bloques terminales A de un
20 polímero no elastómero de un hidrocarburo aromático substituido con monoalquenilo o monoalcoholilideno y por lo menos un bloque intermedio B de un polímero elastómero de un hidrocarburo alifático dieno conjugado. Ellos están parcialmente hidrogenados. Su configuración macromolecular puede
25 ser lineal, radial o ramificada. Los copolímeros de bloques de la configuración más sencilla pueden tener la estructura poliestireno-poliisopreno-poliestireno y poliestireno-polibutadieno-poliestireno. Un copolímero de bloques radial comprendería uno en el que un bloque polímero de un dieno conjugado tiene tres o más ramas, estando conectado
30 el extremo de cada rama a un bloque polímero de un hidrocarburo aromático substituido con monoalquenilo o monoalquenilideno. Expresado de otro modo, el copolímero de bloques presente en la composición según la invención puede tener la configuración $A-B(B-A)_n$ donde n varía de 1 a 20,

preferiblemente de 1 a 3.

En la técnica son conocidos métodos de preparación de tales polímeros. Puede hacerse referencia particular al uso de catalizadores a base de litio y en especial alcohol-litios para la preparación de los polímeros precursores (polímeros antes de la hidrogenación). La estructura de los polímeros está determinada por sus métodos de polimerización. Por ejemplo, resultan polímeros lineales por la introducción sucesiva de los monómeros deseados en el recipiente de reacción, usando iniciadores tales como alcohol-litios o dilitioestilbeno, o copulando un copolímero de bloques de dos segmentos con un agente de copulación difuncional. Pueden obtenerse estructuras ramificadas, por otra parte, mediante el uso de agentes de copulación adecuados que poseen funcionalidad en lo que respecta a los polímeros precursores de tres o más. La copulación puede ser efectuada con agentes de copulación multifuncionales tales como dihalo-alcanos o dihalo-alquenos, y divinilbenceno así como también ciertos compuestos polares tales como haluros de silicio, siloxanos, o ésteres de alcoholes monovalentes con ácidos carboxílicos. La presencia de residuos de copulación en el polímero puede ser ignorada para una descripción adecuada de los polímeros que forman parte de las composiciones de esta invención. Asimismo, en sentido genérico, pueden ignorarse también las estructuras específicas. La invención se aplica especialmente al uso de polímeros selectivamente hidrogenados que tienen la configuración, antes de hidrogenar, de las siguientes especies típicas:

poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SBS)

poliestireno-poliisopreno-poliestireno (SIS)

poli(alfa-metilestireno)-polibutadieno-

poli(alfa-metilestireno) (α MS-B- α MS)

5 poli(alfa-metilestireno)-poliisopreno-

poli(alfa-metilestireno) (α MS-I- α MS)

Ha de entenderse que ambos bloques polímeros

A y B pueden ser o bien bloques de homopolímeros o blo-
ques de copolímero al azar en tanto cada bloque predomine

10 en una clase, por lo menos, de los monómeros que caracteri-
zan los bloques según se ha definido anteriormente en esta
Memoria. Así, los bloques de polímero A pueden comprender

bloques de copolímeros de estireno/alfa-metilestireno o

15 bloques de copolímeros al azar de estireno/butadieno en

tanto que los bloques predominen individualmente en mono-

alquénil-arenos. La expresión "monoalquénil-areno" se to-

ma incluyendo estireno y sus análogos y homólogos inclu-

yendo alfa-metilestireno y estirenos substituidos en el

20 anillo, en particular estirenos metilados en el anillo.

Los monoalquénil-arenos preferidos son estireno y alfa-me-

tilestireno, y se prefiere en particular el estireno. Los

bloques de polímero B pueden comprender homopolímeros de

butadieno o isopreno, copolímeros de butadieno con isopreno

25 y copolímeros de uno de estos dos dienos con un monoalquénil-

areno en tanto en cuanto los bloques de polímero B predo-

minen en unidades de dieno conjugado. Cuando el monómero

empleado es butadieno, se prefiere que entre 35 y 55 moles

por ciento de las unidades de butadieno condensadas en el

30 bloque de polímero de butadieno, tengan la configuración

1,2. Así cuando uno de tales bloques es hidrogenado, el producto resultante es, o se asemeja, a un bloque de un copolímero regular de etileno y 1-buteno (EB). Si el dieno conjugado empleado es isopreno, el producto hidrogenado resultante es, o se asemeja a, un bloque de un copolímero regular de etileno y propileno alternados (EP).

La hidrogenación de los copolímeros de bloques precursores se efectúa preferiblemente mediante el uso de catalizadores que comprenden los productos de reacción de un compuesto de alcohol-aluminio con carboxilatos de níquel o cobalto o alcóxidos bajo condiciones tales que hidrogenan de modo sustancialmente completo por lo menos el 80% de los dobles enlaces alifáticos, mientras que hidrogenan no más de aproximadamente 25% de los dobles enlaces aromáticos alquenal-arénicos. Los copolímeros de bloques preferidos son aquellos en que por lo menos el 99% de los dobles enlaces alifáticos están hidrogenados y menos del 5% de los dobles enlaces aromáticos están hidrogenados.

Los pesos moleculares medios de número de los bloques polímeros individuales pueden variar dentro de límites amplios. En la mayor parte de los casos, los bloques terminales A de polímero no elastómero, pueden tener pesos moleculares medios de número comprendidos entre 2.000 y 50.000, preferiblemente comprendidos entre 9.000 y 35.000, mientras que los bloques intermedios B de polímero elastómero, pueden tener pesos moleculares medios de número comprendidos entre 20.000 y 300.000, preferiblemente entre 25.000 y 150.000. Estos pesos moleculares se determinan con la máxima exactitud mediante métodos de recuento de

tritio o medidas de presión osmótica. La proporción de los bloques terminales A de polímero no elastómero puede estar comprendida entre 8 y 55% del peso del copolímero de bloques, preferiblemente entre 10 y 30% del peso.

5 El copolímero de bloques no es, por sí mismo, adherente o pegajoso. Por consiguiente, es necesario añadir una resina de adherencia que sea compatible con el bloque B de polímero elastómero hidrogenado. Una resina de adherencia muy preferida es un copolímero de piperileno y 2-metil-2-buteno que tiene un punto de reblandecimiento de 95°C. Esta resina puede ser adquirida en el mercado con el nombre registrado de "WINGTACK" 95 y se prepara mediante la polimerización catiónica de 60% de piperileno, 10% de isopreno, 5% de ciclopentadieno, 15% de 2-metil-buteno y aproximadamente 10% de dímero. Pueden ser empleadas 15 otras resinas de adherencia del mismo tipo general en las que el copolímero resinoso comprende de 20 a 80% en peso de piperileno y de 80 a 20% en peso de 2-metil-2-buteno. Las resinas tienen normalmente puntos de reblandecimiento (anillo y bola) comprendido entre 80°C y 115°C. Otras resinas de adherencia que también son útiles en las composi- 20 ciones de esta invención incluyen resinas hidrogenadas, ésteres de resina, politerpenos, resinas de terpenofenol, y olefinas mixtas polimerizadas.

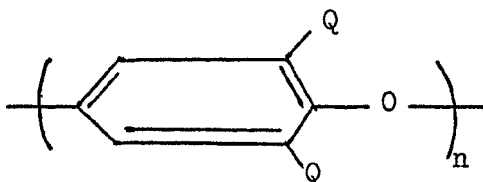
25 La cantidad de resina de adherencia empleada varía entre 50 y 200 partes en peso por cien partes en peso (pc) de caucho, preferiblemente entre 50 y 150 pc.

El aceite hidrocarburado diluyente del caucho, denominado habitualmente aceites parafínico/nafténicos, 30 son habitualmente fracciones de aceites de petróleo refi-

nados que tienen menos de 30% en peso de compuestos aromáticos (mediante análisis de arcilla-gel) y habitualmente tienen una viscosidad comprendida entre 20 cSt y 110 cSt a 38°C. Los aceites diluyentes comerciales incluyen aceites "SHELLPLEX" Nos. 310, 371 y 311. La cantidad de aceite diluyente empleada varía entre 0 y 200 pc, preferiblemente entre 25 y 150 pc.

Un componente esencial de la presente invención es la resina de éter polifenilénico. Estas resinas mejoran significativamente la temperatura de servicio de la composición adhesiva.

Las resinas de éter polifenilénico son aquellas que tienen unidades estructurales que se repiten, de fórmula



en la que el átomo de oxígeno del éter está unido al núcleo bencénico de la siguiente unidad adyacente, n es un número entero positivo, y cada Q es un sustituyente monovalente seleccionado del grupo que consta de hidrógeno, halógeno, radicales de hidrocarburos, radicales de hidrocarburos halogenados que tienen por lo menos dos átomos de carbono entre el átomo de halógeno y el núcleo fenilo, radicales de hidrocarburos oxigenados y radicales de hidrocarburos halogenados, oxigenados, que tienen por lo menos

dos átomos de carbono entre el átomo de halógeno y el núcleo fenilo. Son resinas de éter polifenilénico especialmente preferidas para los fines de la invención aquellas que tienen substituciones de alcoholilo en las dos posiciones orto respecto al átomo de oxígeno del éter--es decir, donde cada Q es alcoholilo, lo más preferible de 1 a 4 átomos de carbono. La resina de éter polifenilénico más preferida para los fines de la invención es el éter poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno) (cada Q es metilo). El peso molecular medio por viscosidad (M_{vis}) de la resina de éter polifenilénico está comprendido entre 6.000 y 25.000, preferiblemente 12.000. El punto de reblandecimiento (T_g) de la resina de éter está comprendido entre 170°C y 210°C, preferiblemente menos de 200°C. El peso molecular medio por viscosidad (M_{vis}) del éter polifenilénico se determina mediante medidas de la viscosidad intrínseca en cloroformo a 25°C y se calcula usando la ecuación $[\eta] = KM_{vis}^a$ donde " η " es el número de viscosidad limitante y "K" y "a" son constantes de Mark Houwink iguales a $4,83 \times 10^{-4}$ y 0,64 respectivamente. El peso molecular medio por viscosidad de la resina de éter polifenilénico es crítico.

La cantidad de resina de éter polifenilénico empleada está comprendida entre 1 y 100 pc (partes en peso por cien partes en peso de caucho o del copolímero de bloques, como en este caso), preferiblemente entre 5 y 50 pc.

Facultativamente, puede emplearse una resina adicional que sea compatible con el bloque terminal A de polímero no elastómero y tenga un punto de reblandecimiento alto.

Por una resina compatible con el bloque termi-

5 mal se entiende una resina que es compatible con un homopolímero que deriva del mismo monómero y que tiene la misma estructura y peso molecular que el bloque terminal de polímero del copolímero de bloques usado, cuando la resina y el homopolímero se mezclan en la misma proporción que la proporción de resina respecto al bloque terminal de polímero en la composición adhesiva. La resina es compatible con el homopolímero si sustancialmente pueden prepararse películas transparentes partiendo de una mezcla de resina y el homopolímero. La incompatibilidad de la resina con el homopolímero se manifiesta por sí misma por la presencia de una opacidad evidente debida a la presencia de una fase dispersa separada.

15 Además de la compatibilidad, la resina de alto punto de reblandecimiento debe tener un punto de reblandecimiento por encima de 100°C, determinado por el método ASTM E 28, usando un aparato de anillo y bola.

20 Las resinas útiles incluyen resinas de cumarona-indeno, copolímeros de vinil tolueno-alfa-metilestireno, y resinas de poliindeno. Una resina preferida es una resina de cumarona-indeno. La cantidad de resina de punto de reblandecimiento alto varía entre 10 y 200 pc.

25 Las composiciones adhesivas según la invención se preparan típicamente mezclando los componentes a temperatura elevada, preferiblemente entre 230°C y 260°C.

Las composiciones adhesivas según la invención pueden ser modificadas con materiales suplementarios que incluyen pigmentos y cargas, así como también estabilizadores e inhibidores de oxidación.

30 Los adhesivos fundidos en caliente de la presen-

te invención se usan preferiblemente en la preparación de cintas adhesivas sensibles a la presión. Estas cintas se usan preferiblemente cuando se necesitan altas temperaturas de servicio.

5 La invención se ilustra además por medio de los ejemplos siguientes, que se proporcionan únicamente con fines de ilustración y no para limitar la invención a los reactivos y cantidades descritas en particular.

10 En los ejemplos se emplearon los materiales siguientes:

- 1) Copolímero de bloques I; un copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno (SEBS), hidrogenado selectivamente, que tiene pesos moleculares de los bloques de 10.000-55.000-10.000.
- 15 2) Copolímero de bloques II; un copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno (SEBS), hidrogenado selectivamente, que tiene pesos moleculares de los bloques de 8.000-40.000-8.000.
- 20 3) "CUMAR" LX-509; una resina de cumarona-indeno que tiene una temperatura de reblandecimiento (Anillo y Bola) de 155°C y una temperatura de transición del estado vítreo (T_g) de aproximadamente 88°C determinada por expansión térmica.
- 25 4) "PPO"-L; poli(óxido de 2,6-dimetilfenileno) puro (PPO) que tiene un peso molecular medio por viscosidad (M_{vis}) de 10.400 y una T_g de 195°C.
- 30 5) "PPO"-H; poli(óxido de 2,6-dimetilfenileno)puro (PPO) que tiene un peso molecular medio de peso (M_w) de 50.000 y una T_g de 210°C.
- 30 6) "WINGTACK" 95, una resina de adherencia de dieno-olefi-

nico.

7) "TUFFLO" 6056, un aceite hidrocarburado de dilución de cauchos.

8) "KAYDOL", un aceite parafínico/nafténico.

5 9) "ARKON" P-85, una resina de alfa-metil estireno hidrogenada.

10) "IRGANOX" 1010, tetra 3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritrito, un antioxidante.

11) "MYLAR" politereftalato de etileno.

10 Las composiciones adhesivas fueron evaluadas mediante un ensayo modificado de la temperatura de distorsión térmica (TDT) y un ensayo de temperatura de fallo de la adherencia por cizallamiento. (TFAC).

15 La temperatura de distorsión térmica de las mezclas de polímero fue medida con barras de tracción de troquel D (ASTM D-412) cortadas de placas de 0,175 cm de grosor, moldeadas por compresión a 6895 kPa. Se usó una temperatura de moldeo de 160°C. Las muestras fueron sometidas a una carga de tracción de 758 kPa (resistencia industrial) en una cámara de temperatura en la que la temperatura aumentaba en la proporción de 22,2°C por hora. La temperatura de distorsión térmica se tomó como la temperatura en la que la muestra se alargó 1,25 cm (aproximadamente 30% de alargamiento, suponiendo que todo el alargamiento tiene lugar en la sección más estrecha de la barra de tracción). Se midieron alargamientos cero a temperatura ambiente con la carga sobre la muestra.

20

25

La temperatura de servicio de los adhesivos mezclados mecánicamente se midió usando un ensayo de fallo de la adherencia por cizallamiento (TFAC). Este ensayo con-

30

sistió en encontrar la temperatura a la que una junta a solape, de cizalla, de 2,5 x 2,5 cm fallaba con una carga de 1 kilogramo. Las juntas a solape, de cizalla, fueron preparadas moldeando por compresión a 160°C la formulación adhesiva entre dos láminas de 0,025 mm de "MYLAR" con un suplemento de ajuste de hoja de aluminio de 0,038 mm. El suplemento de ajuste reguló el espesor de adhesivo (habitualmente 0,05-0,075 mm) y también enmascaró la zona apropiada de la junta a solape de 2,5 x 2,5 cm. El "MYLAR" en exceso fue recortado y retirado y se separó la hoja de aluminio para dejar la muestra de tamaño apropiado. La junta a solape, de cizalla, con una carga de 1 kg fue colocada en un horno en el que la temperatura se hizo aumentar a la velocidad de 22,2°C/hora. La temperatura TFAC se tomó como la temperatura a que fallaba la junta.

Ejemplo Ilustrativo I

El Ejemplo Ilustrativo I revela las temperaturas de servicio altas, mejoradas, de composiciones adhesivas que contienen la resina de éter polifenilénico de peso molecular bajo. Los adhesivos fueron preparados mezclando primeramente todos los componentes (excepto la resina de adherencia del bloque medio) en un mezclador Banbury a 200°C seguido de extrusión a 250°C. Los aglomerados cortados fueron mezclados después con la resina del bloque medio en un mezclador Brabender de Hoja Sigma a 180°C. Los resultados mostrados en la Tabla I indican la mejora espectacular en TFAC cuando se emplea "PPO"-L en las composiciones. Todas las mezclas adhesivas eran transparentes excepto la 7 y la 12 (mezclas con "PPO"-H). Debe apreciarse

que el "PPO"-H no mejora la temperatura de servicio del adhesivo.

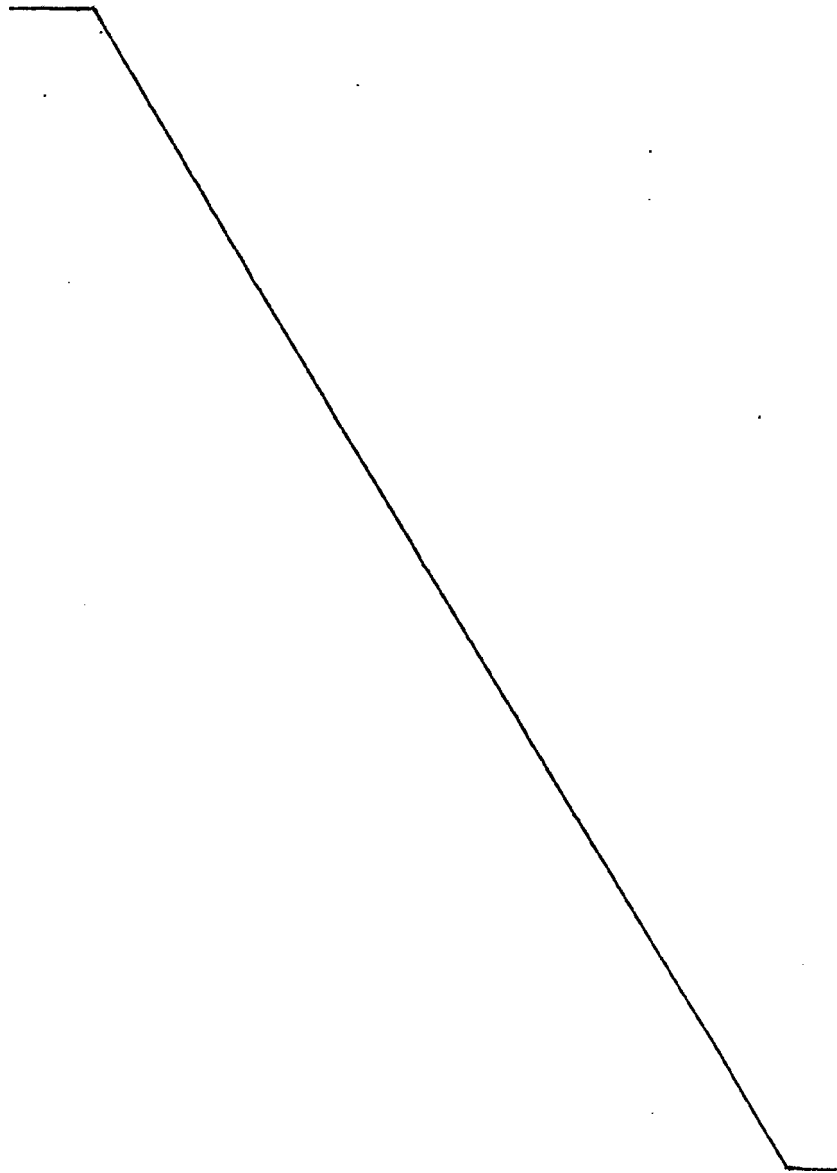


TABLA I

Operación Nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Copolímero de bloques I	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
"TUFFLO" 6056				50	50	50	50	50	50	50	50	50
"KAYDOL"	100	100	100									
"WINGTACK" 95								150	150	150	150	150
"ARKON" P- 85	200	200	200	150	150	150		150				
"PFO"-H							20					20
"PFO"-L		20			10	20				20		
"CUMAR" LX-509			20					20			20	
"IRGANOX" 1010	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TFAC (90)	90,8	103	91,3	111,1	123,8	136,4	112,8	110,0	116,6	132,1	122,1	112,8

Ejemplo Ilustrativo II

5 El Ejemplo Ilustrativo II revela la mejora significativa en la temperatura de distorsión térmica para mezclas que contienen "PPO"-L. Las diversas mezclas fueron preparadas mezclando los componentes en un mezclador Brabender a una temperatura de 250°C durante 8 minutos a 50 rpm. Los resultados se presentan en la Tabla II. Todas las mezclas eran transparentes.

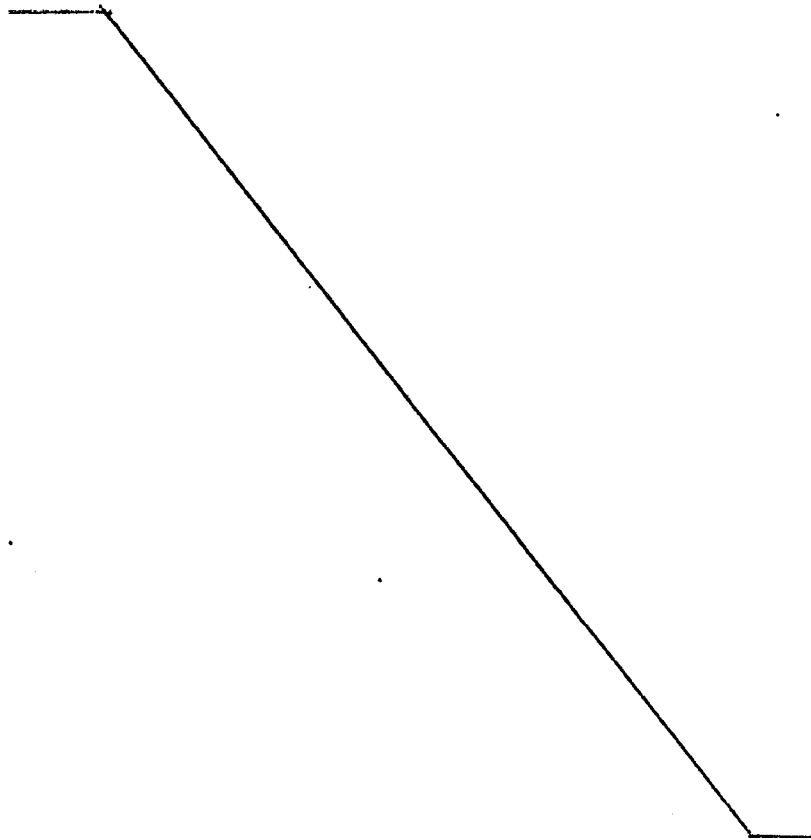


TABLA II

Operación Nº	13	14	15	16	17	18	19	20
Copolímero de bloques I	100	100	100	100	100	100	100	100
"KAYDOL"	100	100	100				100	100
"TUFFLO" 6056				100	100	100		
"PPO"-I		20	50		20	50		
"CUMMAR" LX-509							20	50
"IRGANOX" 1010	1	1	1	1	1	1	1	1
TDT (ºC)	59	79,8	102,8	60	81,4	101,7	69,3	83,7
ΔTDT (ºC)		20,2	43,7		21,3	42,0	9,5	24,1

SECRET

Ejemplo Ilustrativo III

En el Ejemplo Ilustrativo III, se prepararon diversas mezclas del copolímero de bloques presente y "PPO"-L, mezclando en estado fundido a 250°C en un mezclador Brabender durante 8 minutos a 50 rpm. Todas las muestras contenían 0,5 pc de tiodipropionato de dilaurilo y 0,5 pc de "IRGANOX" 1010. Como es evidente de los resultados mostrados en la Tabla III, la temperatura de distorsión por calor se elevó significativamente (hasta 38°C). Todas las mezclas eran transparentes).

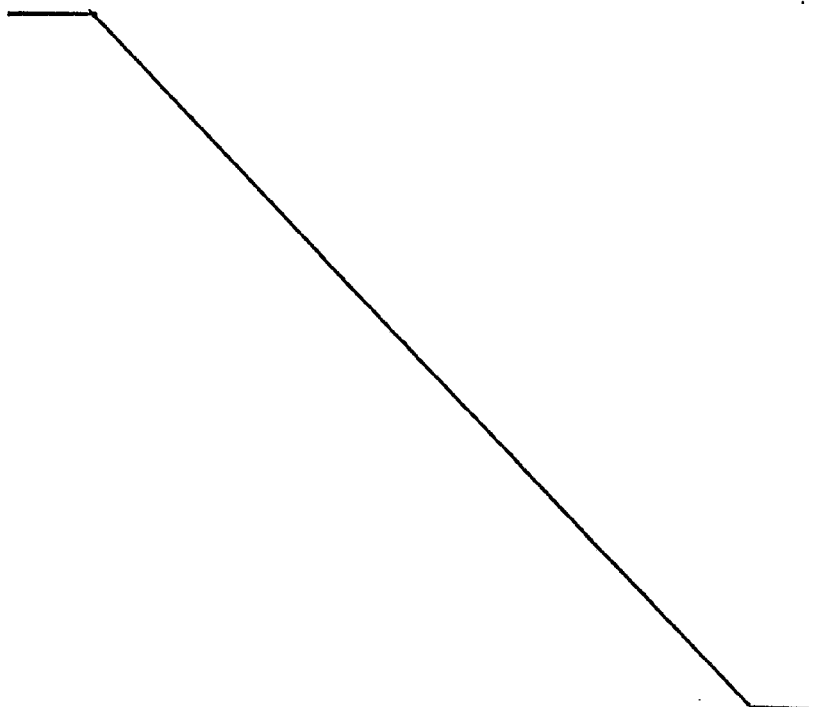


TABLA III

Operación Nº	21	22	23	24	25
Copolímero de bloques II	100	100	100	100	100
"PPO"-I	-	5	12	35	17,5
"CUMAR" IX-509	-	-	-	-	17,5
TDT, eC	73,8	87	104	129,8	121
Δ TDT, eC	-	13,4	30,8	56	47,6

REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Procedimiento para preparar una composición adhesiva fundida en caliente que comprende un copolímero de bloques elastómero, termoplástico, parcialmente hidrogenado que tiene por lo menos dos bloques terminales A de un polímero no elastómero de un hidrocarburo aromático sustituido con monoalquenilo o monoalquenilideno y por lo menos un bloque intermedio B de un polímero elastómero de un hidrocarburo alifático dieno conjugado, y una resina de adherencia, caracterizado porque (a) 50-200 partes en peso de una resina de adherencia compatible con el bloque B de polímero del copolímero de bloques elastómero, termoplástico; (b) 0-200 partes en peso de un aceite hidrocarburado mineral, y (d) 1-100 partes en peso de una resina de éter polifenilénico de peso molecular bajo que tiene un peso molecular medio por viscosidad (M_{vis}) comprendido entre 6.000 y 25.000 y un punto de reblandecimiento (T_g) comprendido entre 170°C y 210°C, se incorporan a una temperatura de 160 a 260°C, a (d) 100 partes en peso de un copolímero de bloques de un tipo como el definido anteriormente.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se usa una resina de adherencia seleccio-

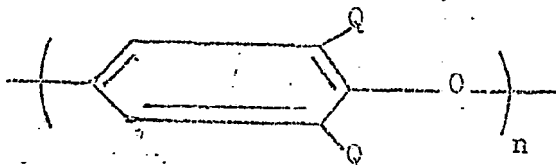
1 nada del grupo que consta de un copolímero de piperileno y
 2-metil-2-buteno que tiene un punto de reblandecimiento (anillo y bola) comprendido entre 80°C y 115°C, resina hidrogenada, ésteres de resina, politerpenos, resinas de terpeno-
 5 fenol y olefinas mixtas polimerizadas.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª o la reivindicación 2ª, caracterizado porque la resina de adherencia se usa en una cantidad comprendida entre 50 y 150 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloques.
 10

4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se usa un aceite hidrocarburado mineral que es un aceite de petróleo refinado que tiene menos de 30% en peso de componentes aromáticos (mediante análisis de arcilla-gel) y una viscosidad comprendida entre 20 cSt y 110 cSt a 38°C.
 15

5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aceite hidrocarburado mineral se usa en una cantidad comprendida entre 25 y 150 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloques.
 20

6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se usa una resina de éter polifenílico que es una resina que tiene unidades estructurales que se repiten de fórmula:
 25



30 en donde el átomo de oxígeno del éter de una unidad está

1 unido al núcleo bencénico de la unidad adyacente siguiente,
n es un número entero positivo, y cada Q es un substitu-
yente monovalente seleccionado del grupo que consta de hi-
5 drógeno, halógeno, radicales de hidrocarburos, radicales
de hidrocarburos halogenados que tienen por lo menos dos
átomos de carbono entre el átomo de halógeno y el núcleo
fenilo, radicales de hidrocarburos oxigenados y radicales
de hidrocarburos halogenados oxigenados que tienen por lo
10 menos dos átomos de carbono entre el átomo de halógeno y el
núcleo fenilo.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª,
caracterizado porque Q es un radical alcohilo que tiene de
1 a 4 átomos de carbono.

15 8ª.- Procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se usa
una resina de éter polifenílico en una cantidad comprendida
entre 5 y 50 partes en peso por 100 partes en peso del copo-
límico de bloques.

20 9ª.- Procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incor-
pora una resina adicional que es compatible con el bloque
terminal A de polímero no elastómero y tiene un punto de
reblandecimiento alto superior a 100°C, determinado por el
método ASTM E 28, usando un aparato de anillo y bola.

25 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, ca-
racterizado porque la resina adicional compatible con el
bloque terminal A de polímero no elastómero y que tiene un
punto de reblandecimiento alto superior a 100°C, se selec-
ciona del grupo que consta de resinas de cumarona-indeno,
30 copolímeros de viniltolueno-alfa-metilestireno y resinas de

1 poliindeno.

5 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª o la reivindicación 10ª, caracterizado porque la resina adicional se usa en una cantidad comprendida entre 10 y 200 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloques.

12ª.- Procedimiento para preparar una composición adhesiva fundida en caliente.

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

Esta Memoria consta de VEINTITRES hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10. MAY 1979

P.A.

15 **Fernando de Elizaburu**
Por Poder.



20

25

30

07059

VAL