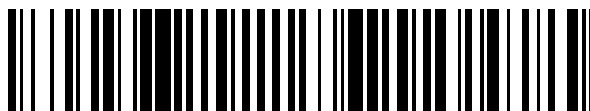


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 416**

51 Int. Cl.:

C08J 3/05 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2006** **E 06291155 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013** **EP 1749851**

54 Título: **Composición que comprende como mínimo dos polímeros termoplásticos incompatibles y un agente compatibilizante, su procedimiento de preparación y su utilización**

30 Prioridad:

05.08.2005 FR 0508373

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.05.2013

73 Titular/es:

**HUTCHINSON (100.0%)
2, RUE BALZAC
75008 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**GAROIS, NICOLAS;
SONNTAG, PHILIPPE y
BOUCHEREAU, LOGAN**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 402 416 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición que comprende como mínimo dos polímeros termoplásticos incompatibles y un agente compatibilizante, su procedimiento de preparación y su utilización

La presente invención se refiere a una composición que comprende, como mínimo, dos polímeros termoplásticos incompatibles y como mínimo un agente compatibilizante, un procedimiento de preparación de esta composición y una utilización de dicha composición para la fabricación de artículos o de semiterminados termoplásticos que presentan en especial propiedades mecánicas mejoradas.

De manera general, las composiciones o mezclas de polímeros responden a la necesidad de disponer de un conjunto de propiedades que serían difíciles o imposibles de obtener con un polímero único. Se trata frecuentemente de características específicas, tales como resistencia a los disolventes, resistencia a los choques, rigidez, ductilidad, características de tipo "barrera", resistencia a la abrasión, resistencia al fuego, carácter brillante, etc. Las mezclas de polímeros podrían igualmente responder a la necesidad de facilitar un coste de fabricación reducido, recurriendo a la añadidura de un polímero de bajo coste que desempeña el papel de diluyente, y facilitar aptitud para la utilización y/o carácter reciclable mejorados.

Estas composiciones de polímeros están limitadas por el hecho de la incorporación de un agente compatibilizante (se puede hacer referencia a la obra de Krause S.M. Compatible Polymers in Polymer Handbook Brandrup J. and Immergut, E.H., Eds, 3ª Edición, Wiley, Nueva York, 1989). Esta compatibilización se prevé para mejorar las características de la composición por la reducción del esfuerzo interfacial, así como para mejorar la adherencia entre las fases.

Se utilizan en la actualidad diferentes técnicas de compatibilización en las composiciones de polímeros no miscibles:

- añadidura de una cantidad reducida (según una fracción de masa comprendida típicamente entre 0,5 % y 1 %) de un codisolvente compatible con los dos polímeros,

- añadidura, según una fracción de masa sensiblemente comprendida entre 1 % y 20 %, de un copolímero de tipo dibloque o tribloque, teniendo dos bloques respectivamente compatibles con los dos polímeros, un copolímero tribloque que mejora las características mecánicas de la composición de manera más notable que un copolímero dibloque;

- añadidura de un agente polímero modificador previamente reticulado de tipo "core-shell" o núcleo-envolvente (por ejemplo, de tipo etileno/acrilato/anhídrido maleico o glicidil metacrilato/etileno/acetato de vinilo) según una fracción de masa más elevada, comprendida habitualmente entre 20 y 35%, estando indicados los agentes de tipo "core-shell" en el caso de mezclas frágiles con la finalidad de aumentar la resistencia al impacto;

- generación in situ de un agente compatibilizante, según la técnica conocida bajo el nombre de compatibilización reactiva, que genera una interfase de grandes dimensiones y que permite conservar las características mecánicas de las mezclas en los procedimientos de transformación particularmente exigentes tales como inyección (presión y cizalladura elevadas).

La Patente US-B-6 887 940 divulga por su parte, en una composición que comprende polímeros polar y apolar respectivamente constituidos por una poliamida y una poliolefina, la utilización de un agente compatibilizante constituido por una poliolefina que comporta grupos de ácido carboxílico formados por oxidación previa.

Las ventajas de estas técnicas son bien conocidas y citadas en la documentación, tal como por ejemplo, en el artículo de Ajji A. Utracki L. A., Polym. Eng. Sci. 36, 1574 (1996).

Estas técnicas permiten reducir el esfuerzo interfacial en las mezclas de polímeros, no obstante, presentan el inconveniente importante de no conferir a la composición obtenida, por una parte, propiedades de cohesión y propiedades mecánicas satisfactorias y, por otra parte, una morfología estable después de la puesta en práctica de la composición, por ejemplo, después de un moldeo por inyección o extrusión.

Otro inconveniente de estas técnicas, tales que las que consisten en añadir un agente polímero modificador de tipo "core-shell" o en la compatibilización reactiva, consiste en la complejidad de su puesta en práctica.

El documento EP-A-493 811 da a conocer la mezcla, en caliente y en presencia de un agente inductor de la radicales de carbono, uno o varios polímero termoplásticos con la eventual adición de un agente compatibilizante polímero y un elastómero modificado por un ácido carboxílico, para la obtención de una composición según el preámbulo de la reivindicación 1 anexa de la presente descripción. Esta composición presenta una resistencia mejorada a los choques, precisándose que este ácido permite mejorar la compatibilidad del elastómero con el polímero o polímeros termoplásticos.

El documento FR-A-2 849 855 muestra la añadidura a una poliamida de un polímero de bloques que tiene un bloque PMMA, tal como un "SBM" (terpolímero con bloques estireno-butadieno-polimetacrilato de metilo), para la obtención de una composición termoplástica que presenta una resistencia mejorada a los choques, precisándose que esta composición puede estar asociada con una aleación de dos polímeros poliamida/poliolefina. Este documento no menciona la utilización de un sistema de reticulación cuando tiene lugar la mezcla de la composición, ni en la obtención de esta aleación.

El documento FR-A-2 820 138 muestra la añadidura de un polímero de estireno un polímero de bloques que tiene un bloque PMMA, tal como un dibloque poliestireno-PMMA, para conferir propiedades antiestáticas a este polímero del estireno. Este documento no muestra la utilización, en mezcla con dos polímeros termoplásticos polar y apolar, de un agente compatibilizante polimérico con dos grupos de unidades polares y apolares respectivamente compatibles con estos dos polímeros, ni un sistema de reticulación.

Un objetivo de la presente invención consiste en solucionar estos inconvenientes, y este objetivo se consigue por el hecho de que la Solicitante ha descubierto de manera inesperada que, si se somete a una reacción de mezcla en frío, en presencia de un sistema de reticulación apropiado, por lo menos dos polímeros termoplásticos incompatibles específicos que son respectivamente polar y apolar y, según una fracción de masa determinada, por lo menos un agente compatibilizante polímero y reticulable específico que presenta, como mínimo, dos grupos de unidades polares y apolares respectivamente compatibles con los polímeros, de manera que el producto esta reacción comprenda estos polímeros no reticulados y el agente compatibilizante que por el contrario está reticulado y que forma una interfaz entre estos dos polímeros termoplásticos,

entonces se obtiene una composición que presenta en especial:

- un alargamiento en la rotura claramente mejorado con respecto al de la mezcla en bruto de estos mismos polímeros desprovista de agente compatibilizante,

- un módulo elástico análogo o superior al de esta mezcla en bruto de polímeros, y

- propiedades de deformación "umbral", comprendiendo en especial el esfuerzo en el umbral de fluencia, que son análogas a las conferidas a estos mismos polímeros por el mismo agente compatibilizante que se encuentra en estado no reticulado en la composición.

Una composición según la invención es tal que:

- entre estos dos polímeros termoplásticos específicos, uno, apolar, es una poliolefina y el otro, polar, se escoge dentro del grupo constituido por los poliacetatos de vinilo, los poliacrílicos, los homopolímeros y copolímeros de ésteres de tipo alifático, los homopolímeros y copolímeros de amidas de tipo alifático, los polioximetilenos, los polímeros fluorados, los policarbonatos, las poliimidas, las polietermidas y los poliéteres bloque amida;

- siendo escogido este sistema de reticulación apropiado en el grupo constituido por los que comprenden un peróxido orgánico; una resina fenólica, un óxido metálico y una diamina; y que

- este agente compatibilizante específico, que es el único reticulado en la composición, se encuentra presente según una fracción de masa comprendida entre 1 % y 25 % y es escogido dentro del grupo constituido por los terpolímeros lineales de tres bloques poliestireno / polibutadieno-1,4 / polimetacrilato de metilo y los terpolímeros estadísticos que comprenden unidades procedentes de etileno, de un acrilato y de ácido acrílico.

Se observará que la composición según la invención, que comprende el producto de esta reacción de mezcla de manera que el único agente compatibilizante sufre una reticulación que lo hace pasar de un estado inicial reticulable a un estado final reticulado (por los lugares que presenta que le hacen apropiado para la reticulación), permite conferir a la composición obtenida de este modo unas características de cohesión y, por consiguiente, un conjunto de características mecánicas y elásticas que están en conjunto mejoradas en comparación con las del estado de la técnica.

Se observará igualmente que esta reticulación del interfaz entre los dos polímeros en la mezcla – interfaz constituido por el único agente compatibilizante – permite conferir a la composición, según la invención, una morfología desprovista de coalescencia que se mantiene sensiblemente incluso después de transformación (por ejemplo, después de moldeo por inyección o extrusión).

Se observará, además, que la existencia de esta interfaz reticulada mejora igualmente la resistencia de la composición, según la invención, a los disolventes así como su capacidad de reciclado, por dicha ausencia de coalescencia.

De modo preferente, dicho sistema de reticulación comprende entonces de forma ventajosa como mínimo un peróxido orgánico, un activador y, opcionalmente, azufre.

En este caso, dicho activador es escogido ventajosamente dentro del grupo constituido por los diacrilatos, dimetacrilatos, trimetacrilatos, triálil cianurato, triálil isocianurato y la N, N' fenilén dimaleimida.

5 Tal como se ha expuesto anteriormente, dichos polímeros termoplásticos de una composición según la invención comprenden de manera ventajosa:

10 - un polímero polar escogido en el grupo constituido por los poliacetatos de vinilo, los poliacrílicos (tales como, a título de ejemplo no limitativo, el polimetacrilato de metilo, los poliacrilonitrilos, los copolímeros estireno/acrilonitrilo, los copolímeros acrilonitrilo/butadieno/estireno y los copolímeros metacrilato de metilo/acrilonitrilo/butadieno/estireno), los homo- y copolímeros de ésteres de tipo alifático (tales como, a título de ejemplo no limitativo, el polietilén tereftalato y el polibutilén tereftalato), los homo- y copolímeros de amidas de tipo alifático (tales como, a título de ejemplo no limitativo, las poliamidas PA 6,6, PA 6,10, PA 6,12, PA 4,6, PA 6, PA 11 y PA 12), los polioximetilenos, los polímeros fluorados (tales como, a título de ejemplo no limitativo, el politetrafluoroetileno, el policlorotrifluoroetileno, el polifluoruro de vinilideno), los carbonatos, las poliimidas, las polieterimidas, las poliéter bloque amida, y

20 - un polímero apolar escogido entre las poliolefinas tales como, a título de ejemplo no orientativo, los polietilenos, los polipropilenos, los polisobotilenos o los polimetilpentenos.

Todavía de manera más ventajosa, dicho polímero polar es escogido dentro del grupo constituido por los homopolímeros o copolímeros de una amida alifática, los polioximetilenos y los polifluoruros de vinidileno, y dicho polímero apolar es un polietileno de alta densidad o un polipropileno.

25 Según otra característica de la invención, dicha composición comprende ventajosamente:

30 - dicho polímero termoplástico polar según una fracción de masa comprendida entre 1% y 90%,
- dicho polímero termoplástico apolar según una fracción de masa comprendida entre 90% y 1%, y
- dicho sistema de reticulación según una fracción de masa comprendida entre 0,01% y 5%.

Todavía más ventajosamente, dicha composición comprende:

35 - dicho polímero termoplástico polar según una fracción de masa comprendida entre 40% y 60%, y
- dicho polímero termoplástico apolar según una fracción de masa comprendida entre 50% y 30%

Preferentemente, esta composición según la invención comprende dicho agente compatibilizante según una fracción de masa comprendida entre 5% y 15%.

40 Se observará que las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender igualmente la totalidad o parte de otros ingredientes habitualmente utilizados en los semiacabados o artículos termoplásticos a los que están destinados.

45 El procedimiento según la invención para la preparación de una composición, tal como se ha definido anteriormente, comprende un malaxado termomecánico, en presencia del sistema de reticulación, del agente compatibilizante en estado reticulable y de cada uno de dichos polímeros termoplásticos, de manera que se reticula solamente dicho agente compatibilizante en el seno de dicha composición.

50 Preferentemente, se pone en practica dicha mezcla en un mezclador de doble husillo con una temperatura de la hilera comprendida entre 200°C y 220°C.

Según la invención, dicha composición es utilizada para la fabricación de artículos o semiacabados termoplásticos que presentan propiedades mecánicas mejoradas, las cuales comprenden en especial el alargamiento en la rotura, el esfuerzo en el umbral de fluencia y el módulo elástico.

55 Las características antes citadas de la invención, así como otras, se comprenderán mejor de la lectura de la descripción siguiente de varios ejemplos de realización de la invención, que se facilitan a título ilustrativo y no limitativo, en relación con el dibujo adjunto, en el que:

60 la figura única es un gráfico que muestra la evolución a lo largo del tiempo de los módulos complejos respectivos de dos composiciones "testigo" y de una composición según la invención, para la evaluación del fenómeno de fluencia-relajación.

- En los ejemplos siguientes las condiciones de mezcla para cada composición "testigo" y según la invención han sido las siguientes.

65

Se ha utilizado un mezclador de tipo “bi-husillo co-rotativo” de diámetro 35 mm, con una relación de longitud a diámetro de 40:1 (“ZK 35x40D”, COLLIN). El perfil del “bi-husillo” estaba constituido principalmente de transporte con zonas de mezcla intercaladas. La temperatura de la hilera era de 200°C en el ejemplo 1 y de 210°C en los ejemplos 2 y 3. La velocidad de los husillos era de 200 rpm.

5 Se ha mezclado y dosificado todos los ingredientes con un caudal de 20kg/h (“K-SFS-24”, K-TRON) para introducirlos en el “bi-husillo”.

Se han extrusionado las composiciones en forma de varillas de diámetro 1,6 mm y se han enfriado mediante agua y después se han cortado mediante una granuladora (“LWRG 50H”, LEISTRITZ) a una velocidad de 1000 rpm.

10 - Se ha fabricado probetas de tracción de tipo H1 por moldeo o por inyección, a partir de los granulados. A estos efectos se ha utilizado la prensa de inyección de plástico de 125 toneladas (Serie “NT125”, SANDRETTO). El perfil de temperatura del husillo de inyección era un gradiente de temperatura comprendido entre 160°C en la alimentación, llegando a 200°C en la boquilla. La temperatura del molde era de 50°C.

15 - Las propiedades de las composiciones “testigo” y según la invención han sido evaluadas experimentalmente del modo siguiente.

Caracterización mecánica:

20 Se han efectuado pruebas de tracción sobre probetas H1 con un dinamómetro (Serie “5544”, INSTRON) a una velocidad de 20mm/minuto. El método utilizado permite medir el módulo de Young, el esfuerzo umbral, la deformación umbral, el esfuerzo en la rotura y el alargamiento en la rotura.

25 Por “esfuerzo umbral”, se comprende de manera conocida el límite o carga de fluencia (“yield stress” en inglés en algunos caso llamado límite aparente de elasticidad), que es por definición la carga unitaria a partir de la cual se observa el fenómeno de fluencia. De manera más precisa, se trata del límite superior de la fluencia (R_{eH}) que es el valor de la carga unitaria en el momento en el que, por primera vez, se observa efectivamente una disminución del esfuerzo.

30 - Caracterización reológica:

Las pruebas han sido efectuadas sobre una máquina denominada “ARES” (“Advanced Rheometric Expansion System”). Esta máquina permite medir los ángulos de pérdida (tangentes delta). Se ha efectuado un barrido de temperatura de -100°C a 100°C (rampa de 10°C/minuto) para cada una de las composiciones. Las probetas han sido sometidas a una deformación de 0,1% con una frecuencia de 2 rad/s.

- Pruebas de hinchamiento de las composiciones:

40 Se ha realizado cada una de estas pruebas en cuatro muestras con dimensiones 25x25x2 mm. Se han sumergido las muestras en un disolvente de pruebas “FAMB”. Después de 96 horas se han retirado las muestras del disolvente, y a continuación se han enjuagado para su pesada (masa $m_{inicial}$) y para medirlas (volumen $V_{inicial}$). Después de 24 horas de secado bajo campana se han pesado nuevamente las muestras (masa m_{final}) y se han medido (volumen V_{final}).

45 El cálculo del porcentaje de hinchamiento es el siguiente

$$\bullet \quad \% \text{ hinchamiento en masa} = \frac{m_{final} - m_{inicial}}{m_{inicial}} \times 100$$

$$\bullet \quad \% \text{ hinchamiento en masa} = \frac{V_{final} - V_{inicial}}{V_{inicial}} \times 100$$

La formulación del disolvente “FAMB” era la siguiente:

50	• Tolueno	422,5 mL
	• Iso-octano	253,5 mL
	• Disobutileno	126,75 mL
	• Etanol	42,25 mL
55	• Metanol	150 mL
	• Agua	5 mL
	Total	1000 mL

- Ensayo de fluencia-relajación (mostrados en la figura única):

Se han efectuado ensayos de fluencia-relajación (Deformación: 3%, temperatura: 140°C, duración: 16 horas) sobre barras con una longitud de 39 mm cortadas de las probetas de tipo H1. Las mediciones han sido realizadas en una reometría con deformación impuesta de tipo "ARES" (RHEOMETRICS SCIENTIFIC). Con la finalidad de poder comparar las mezclas y evitar el valor del módulo complejo G, se ha realizado a continuación el cálculo de $G(t)/G_0$, siendo G_0 el valor del módulo complejo máximo.

EJEMPLOS

I/ Primera serie de ensayos

Se han preparado de la manera precitada cinco composiciones "testigo" A1, B1, C1, D1 y E1 y tres composiciones según la invención I1, I1' e I1'' cuyas formulaciones respectivas se indican en detalle en fracciones de volumen (V/V) en la siguiente tabla 2.

La composición A1 comprende únicamente un copolímero de polioximetileno ("Hostaform C13021", TICONA) a título de polímero polar, y la composición B1 comprende únicamente un homopolímero de propileno ("Moplen 2084 HEXP", BASELL), a título de polímero apolar.

La composición C1 comprende únicamente una mezcla de estos dos polímeros, la composición D1 comprende además un sistema de reticulación de peróxido "DICUP 40" que comprende además un activador en forma de polvo "ALCAN", y la composición E1 está desprovista de sistema de reticulación pero comprende además un copolímero tribloque no reticulado "SBM 012" (ARKEMA), a título de agente compatibilizante.

Cada una de las composiciones de la invención I1, I1' e I1'' comprende además de esta mezcla de polímeros, simultáneamente el sistema de reticulación utilizado en la composición D1 y el agente compatibilizante utilizado en la composición E1, de manera que solamente el copolímero "SBM 012" es reticulado en la mezcla.

Las temperaturas de transición vítrea T_g medidas sobre un reómetro de tipo "ARES II" se han indicado en la tabla 1 a continuación para los polímeros y el agente compatibilizante, encontrándose uno y otro en estado puro.

Tabla 1:

Productos	Temperaturas T_g (° C)
« Hostaform C13021 »	-65 / -8
« Moplen 2084 HEXP »	-46 / +3
« SBM 012 »	-76/+18

Estos valores corresponden a un barrido de temperatura a una velocidad de 10°C/minuto comprendida entre -100°C hasta +100°C para una deformación de 0,1% a una frecuencia de 2 rad/s.

Las mediciones de propiedades mecánicas de las diferentes composiciones han sido efectuadas sobre probetas de tipo H1 inyectadas en una prensa "SANDRETTO". Las presiones de "cambio" (es decir, justamente antes del paso a la presión de mantenimiento), así como las mediciones de las propiedades mecánicas, se han indicado en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

	A1	B1	C1	D1	E1	I1	I1'	I1''
Polioximetileno « HOSTAFORM C13021 »	100%		50%	49,25%	41,5%	41%	41%	45%
Polipropileno « MOPLEN 2084 HEXP »		100%	50%	49,25%	41,5%	41%	41%	45%
Agente compatibilizante « SBM 012 »					17%	17%	16%	8%
Peróxido « DICUP 40 »				1%		0,6%	1,2%	1,2%
Activador en polvo « ALCAN »				0,5%		0,3%	0,6%	0,6%
Presión al cambio (bars)			740	570	880	630		
Tiempo de inyección (s)			0,57	0,61	0,56	0,57		
Valores de hinchamiento de las composiciones (%)				9	10	7	5	5
Alargamiento a la rotura (%)	60	170	12	2,9	40	22	3,1	2,3
Desviación-tipo	15	20	2	0, 2	5	2	0, 7	0, 6
Esfuerzo umbral (MPa)	52	20,2	32	26	33	32,5	23	22,3
Desviación-tipo	3	0,7	0,5	1	0,5	0,3	2	2
Deformación umbral (%)	4	3,4	4	2,8	13	10,1	3	2,3
Desviación-tipo	0,1	0,5	0,5	0, 2	0, 6	1	0, 6	0, 6
Módulo elástico a 0,2 % de deformación (MPa)	1900	850	1200	1200	870	1170	1500	1600

Se observará que los valores de hinchamiento de las tres composiciones según la invención I1, I1' e I1'' son inferiores a las de las composiciones "testigo" D1, E1, lo que indica reticulación del agente compatibilizante "SBM 012" en el seno de las composiciones según la invención.

5

Se han efectuado igualmente mediciones de temperatura de transición Tg para varias de estas composiciones siguiendo el mismo protocolo que para los productos puros. Los resultados figuran en la tabla 3.

Tabla 3:

Composiciones	Temperaturas de transición Tg (° C)
C1	-67° C; -45° C; +3° C
D1	-67° C; -45° C; +3° C
E1	-65° C; -47° C; +3° C
I1	-65° C; -47° C; -3° C

La composición “testigo” C1 preparado sin agente compatibilizante, presenta valores de módulo elástico y de alargamiento a la rotura conforme a la ley de las mezclas, tal como se muestra por la comparación con los valores de los productos puros (ver tabla 3). Los valores de las temperaturas de transición Tg muestran que no hay ninguna interacción entre los diferentes constituyentes de la composición C1, permaneciendo similares las temperaturas a las de los productos puros.

La adición del sistema de reticulación con peróxido a esta composición C1, confiere a la composición “testigo” D1 obtenida de propiedades degradadas, tal como se puede ver en la tabla 2. Los valores del esfuerzo umbral y el alargamiento de rotura disminuyen, mientras que el módulo elástico no queda afectado, en comparación con las propiedades correspondientes de la composición C1. Esto demuestra que las dos fases polímeras polar y apolar no son reticuladas por este sistema de reticulación.

La añadidura a la mezcla de polímeros del agente compatibilizante sin sistema de reticulación, que conduce a la composición “testigo” E1, comporta una mejor interpenetración de las fases tal como muestra por los valores de las temperaturas Tg, desviación entre los dos picos principales que disminuyen de 4°C en la mezcla (ver tabla 3). Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, el valor del módulo elástico de la composición E1 es netamente más reducido que las de las composiciones no compatibilizadas C1 y D1. No obstante, las otras propiedades mecánicas, tales como alargamiento a la rotura y esfuerzo umbral se han mejorado.

La primera composición I1 de la invención, que se ha caracterizado por la reticulación del único agente compatibilizante por una cantidad reducida de sistema de reticulación, combina los valores de módulo elástico elevados de la composición de base C1 con las propiedades de deformación umbral satisfactorias de la composición “testigo” compatibilizada E1. El efecto es particularmente notable para la deformación umbral así como para el alargamiento a la rotura, que pasa de 12% para la composición C1 a 22% para la composición I1.

Por otra parte, se debe observar que la interpenetración de las dos fases polímeras polar y apolar en la composición I1 es comparable a la de la composición “testigo” compatibilizada E1, tal como muestran los valores de las temperaturas de transición Tg (ver tabla 3).

El aumento de la cantidad de sistema de reticulación permite obtener módulos elásticos más allá de lo que permite la ley de las mezclas (ver segunda y tercera composiciones según la invención I1' y I1''). La rigidificación que caracteriza las composiciones I1' y I1'' comporta la desaparición del umbral de fluencia, perdiendo el material sus características plásticas en favor de un comportamiento elástico.

Por otra parte se han realizado ensayos de fluencia-relajación, tal como se indica más adelante, en tres barras respectivamente constituidas de las tres composiciones C1, E1 e I1. Tal como se muestra en la figura única que presenta los resultados obtenidos en términos de evolución temporal del módulo complejo, se muestra que la composición I1 de la invención es menos “blanda” que las composiciones “testigo” C1 y E1, conservando un módulo superior al de estas últimas. Por consiguiente, la composición I1 de la invención está menos sometida al fenómeno de fluencia-relajación que las composiciones C1 y E1, a la temperatura de pruebas de 140°C (que corresponde sensiblemente a la temperatura de reblandecimiento de los polímeros).

III/ Segunda serie de ensayos:

Se ha preparado de la manera antes citada tres composiciones “testigo” C2, D2, E2 y una composición según la invención I2, cuyas formulaciones respectivas se indican de forma detallada en partes en peso en la tabla 4.

La composición C2 comprende una mezcla de un copolímero de poliamida y de etileno sensiblemente de tipo PA11(“RILSAN B”, ATOFINA), a título de polímero polar, y de homopolímero de propileno “Moplen” 2084 HEXP” (BASELL), a título de polímero apolar.

La composición D2 comprende además el sistema de reticulación de peróxido “DICUP 40” que comprende, entre

otros elementos el activador en forma de polvo "ALCAN" y la composición E2 está desprovista de sistema de reticulación pero comprende además el copolímero tribloque no reticulado "SBM 012" (ARKEMA), a título de agente compatibilizante.

- 5 La composición de la invención I2 comprende, además de esta mezcla de polímeros, simultáneamente el sistema de reticulación utilizado en la composición D2 y el agente compatibilizante utilizado en la composición E2, de manera que únicamente este copolímero "SMB 012" se reticule en la mezcla.

Tabla 4:

	C2	D2	E2	I2
Copoliamida "Rilsan B" (tipo PA11)	104	104	104	104
Polipropileno "MOLEN 2084HEXP"	90	90	90	90
Agente compatibilizante "SBM 012"			24	24
Peróxido "DICUP 40"		2,4		2,4
Activador en polvo "ALCAN"		1,2		1,2
Presión en el cambio (Bars)	600	350	490	410
Valores de hinchado de las composiciones (%)	6	8	8	4
Alargamiento a la rotura (%)	65	20	60	40
Esfuerzo umbral (MPa)	25	25	24	27
Deformación umbral (%)	17	15	18	18
Módulo elástico a 0,2% de deformación (MPa)	800	450	800	1060

- 10 Se observará que el valor de hinchado de la composición según la invención I2 es inferior al de los compuestos "testigo" C2, D2 y E2, lo que testifica la reticulación del agente compatibilizante "SBM 012" en el seno de la composición I2.
- 15 Se han efectuado igualmente mediciones de temperaturas de transición Tg para estas composiciones, siguiendo el mismo protocolo que para los productos puros. Los resultados figuran en la siguiente tabla 5.

Tabla 5:

Composiciones	Temperaturas de transición vítrea Tg (°C)
C2	-71 ° C; -51 ° C; +3 ° C
D2	-71 ° C; -49 ° C; +3 ° C
E2	-69 ° C; -39 ° C; +1 ° C
I2	-69 ° C; -39 ° C; -1 ° C

- 20 Las temperaturas de transición Tg son modificadas por la presencia del agente compatibilizante, tal como demuestra la tabla 5 (ver composiciones E2 e I2). La reticulación que caracteriza el aceite compatibilizante en la composición I2 no modifica la compenetración de las fases, puesto que las temperaturas de transición son comparables a las observadas para la mezcla "testigo" compatibilizada E2.
- 25 Resulta de la tabla 4 que las propiedades de esfuerzo umbral y de alargamiento en la rotura de la composición I2 según la invención son comparables o mejores que las de la composición "testigo" de base C2, mientras que el módulo elástico de la composición I2 aumenta de manera significativa puesto que pasa de 800 MPa para la composición C2 a 1060 MPa (es decir más de 32% de aumento).

30 III/ Tercera serie de ensayos:

Se ha preparado de la manera antes citada tres composiciones "testigo" C3, D3, E3 y tres composiciones según la invención I3, I3' e I3", cuyas formulaciones respectivas se han detallado en partes en peso en la siguiente tabla 6.

- 35 La composición C3 comprende una mezcla del copolímero de polioximetileno ("Hostaform C13021", TICONA), a título de polímero polar y del homopolímero de propileno "Moplen 2084 HEXP" (BASELL), a título de polímero apolar.

- 40 La composición D3 comprende además el sistema de reticulación constituido por una resina formo-fenólica "SP1045", y la composición E3 está desprovista de sistema de reticulación pero comprende además un copolímero estadístico no reticulado "AT 325" de tipo etileno/acrilato/ácido acrílico, a título de agente compatibilizante.

- 45 Cada una de las tres composiciones según la invención I3, I3' y I3" comprende, además de esta mezcla de polímeros, simultáneamente, el sistema de reticulación utilizado en la composición D3 y el agente compatibilizante utilizado en la composición E3, de manera que solamente este copolímero "AT 325" se reticula en la mezcla.

Se observará que las segunda y tercera composiciones de la invención I3' y I3" se diferencian únicamente de la composición I3, por el hecho de que contienen cantidades de resina de reticulación mucho más reducidas.

Tabla 6:

	C3	D3	E3	I3	I3'	I3''
« HOSTAFORM C13021 »	141	141	141	141	141	141
« MOPLEN 2084HEXP »	90	90	90	90	90	90
Agente « AT 325 »			24	24	24	24
Resina « SP1045 »		4,8		4,8	1	0,5
Presión en el cambio (bares)	740	630	1120	850	980	900
Alargamiento en la ruptura (%)	12	15	65	29	70	80
<i>Desviación tipo</i>	5	10	19	10	15	10
Esfuerzo umbral (MPa)	32	32	50	35	33	33
<i>Desviación tipo</i>	1	0, 7	0, 5	1	0, 5	0, 3
Deformación umbral (%)	4	3,4	6	6	9	10
<i>Desviación tipo</i>	0,1	0, 5	0, 5	0, 2	0, 6	1,7
Módulo elástico a 0,2% de deformación (MPa)	1200	1100	1500	1100	1300	1300

5 Resulta de la Tabla 6 que las propiedades de esfuerzo umbral y de alargamiento a la rotura de cada una de las composiciones I3, I3', I3'' son mejores que la composición "testigo" de base C3, mientras que el módulo elástico de cada composición I3, I3', I3'' es análogo o superior al de la composición de base C3.

10 Se observará además que las composiciones I3' e I3'' según la invención que incorporan cantidades muy reducidas de resina de reticulación presentan valores de alargamiento a la rotura y de modo elástico todavía más netamente mejorados, con respecto a los de la composición C3.

IV/ Cuarta serie de ensayos:

15 Se ha preparado de la manera antes citada tres composiciones "testigo" C4, D4, E4 y una composición según la invención I4, cuyas formulaciones respectivas se indican en detalle en partes en peso en la tabla 7.

La composición C4 comprende una mezcla de un polifloruro de vinilideno (PVDF) "KYNARFLEX 2750" (AR-KEMA) a título de polímero polar, y de un polietileno de alta densidad "LAQTENE X10B" a título de polímero apolar.

20 La composición D4 comprende además el sistema de reticulación de peróxido "DICUP 40" comprendiendo además el activador en forma de polvo "ALCAN", y la composición E4 está desprovista de sistema de reticulación pero comprende además el copolímero tribloque no reticulado "SBM 012" (ARKEMA), a título de agente compatibilizante.

25 La composición de la invención I4 comprende, además de esta mezcla de polímeros, simultáneamente, el sistema de reticulación utilizado en la composición D4 y el agente compatibilizante utilizado en la composición E4, de manera que solamente este copolímero "SBM 012" se reticula en la mezcla.

Tabla 7

	C4	D4	E4	I4
PVDF « KYNARFLEX 2750 »	180	180	180	180
PEHD « LAQTENE X10B »	96	96	96	96
Agente « SBM 012 »			24	24
Peróxido « DIPCUP 40 »		2,4		2,4
Activador en polvo « ALCAN »		1,2		1,2
Alargamiento a la rotura (%)	6	15	12	20
<i>Desviación tipo</i>	1,6	3	2,4	1,2
Esfuerzo umbral (MPa)	17	10	30	26
<i>Desviación tipo</i>	0,5	0,1	0,4	0,6
Deformación umbral (%)	3,3	1,6	10	14
<i>Desviación tipo</i>	0,3	0,1	1	1,6
Módulo elástico a 0,2% de deformación (MPa)	550	520	820	700
<i>Desviación tipo</i>	40	30	50	40

Resulta de la Tabla 7 que las propiedades de esfuerzo umbral y de alargamiento a la rotura de la composición I4 según la invención son netamente mejores que las de la composición "testigo" de base C4, mientras que el módulo elástico de dicha composición I4 es superior al de la composición de base C4.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:

- 5 - como mínimo dos polímeros termoplásticos incompatibles de los que uno de ellos, apolar, es una poliolefina y el otro, polar, es escogido entre el grupo constituido por los poliacetatos de vinilo, los poliacrílicos, los homopolímeros y copolímeros de ésteres de tipo alifático, homopolímeros y copolímeros de amidas de tipo alifático, polioximetilenos, polímeros fluorados, policarbonatos, poliimidas, polietierimidas y poliéteres bloque amida, y
- 10 - como mínimo un agente compatibilizante polímero que comporta como mínimo dos grupos de unidades polares y apolares respectivamente compatibles con dichos polímeros,

caracterizada porque comprende el producto de la reacción de la mezcla en caliente, en presencia de un sistema de reticulación escogido dentro del grupo constituido por los que comprenden un peróxido orgánico, una resina fenólica, un óxido metálico y una diamina, de dichos polímeros termoplásticos y de dicho agente compatibilizante en estado reticulable, el cual se encuentra presente en la composición según una fracción de masa comprendida entre 1% y 25% y es escogido dentro del grupo constituido por los terpolímeros lineales de tres bloques poliestireno/polibutadieno-1,4/polimetacrilato de metilo y los terpolímeros estadísticos que comprenden unidades procedentes de etileno, de un acrilato y de ácido acrílico, de manera que solamente dicho agente compatibilizante sea reticulado en dicha composición formando una interfase entre estos dos polímeros termoplásticos.

2. Composición, según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho sistema de reticulación comprende, como mínimo, un peróxido orgánico, un activador y, opcionalmente, azufre.

3. Composición, según la reivindicación 2, caracterizada porque dicho activador es escogido dentro del grupo constituido por diacrilatos, dimetacrilatos, trimetacrilatos, trialil cianurato, trialil isocianurato y N, N' fenilén dimaleimida.

4. Composición, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque:

- dicho polímero polar es escogido dentro del grupo constituido por los homopolímeros o copolímeros de una amida alifática, polioximetilenos y polifluoruros de vinilideno, y porque
- dicho polímero apolar es un polietileno de alta densidad o un polipropileno.

5. Composición, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende:

- dicho polímero termoplástico polar según una fracción de masa comprendida entre 1 % y 90 %,
- dicho polímero termoplástico apolar según una fracción de masa comprendida entre 90 % y 1 % y
- dicho sistema de reticulación según una fracción de masa comprendida entre 0,01 % y 5 %.

6. Composición, según la reivindicación 5, caracterizada porque comprende:

- dicho polímero termoplástico polar según una fracción de masa comprendida entre 40 % y 60 %,
- dicho polímero termoplástico apolar según una fracción de masa comprendida entre 50 % y 30 % y

7. Composición, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende dicho agente compatibilizante según una fracción de masa comprendida entre 5 % y 15 %.

8. Procedimiento para la preparación de una composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende un mezclado termomecánico en presencia de un sistema de reticulación escogido dentro del grupo constituido por los que comprenden un peróxido orgánico, una resina fenólica, un óxido metálico y una diamina, de dicho agente compatibilizante en estado reticulable y de cada uno de dichos polímeros termoplásticos, a efectos de reticular solamente dicho agente compatibilizante en el seno de dicha composición.

9. Procedimiento de preparación según la reivindicación 8, caracterizado porque se pone en práctica dicha mezcla en un mezclador de doble husillo con una temperatura de hilera comprendida entre 200 °C y 220 °C.

10. Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 7 para la fabricación de artículos o semiacabados termoplásticos que presentan propiedades mecánicas mejoradas, las cuales comprenden el alargamiento a la rotura, esfuerzo en el umbral de fluencia y el módulo elástico.

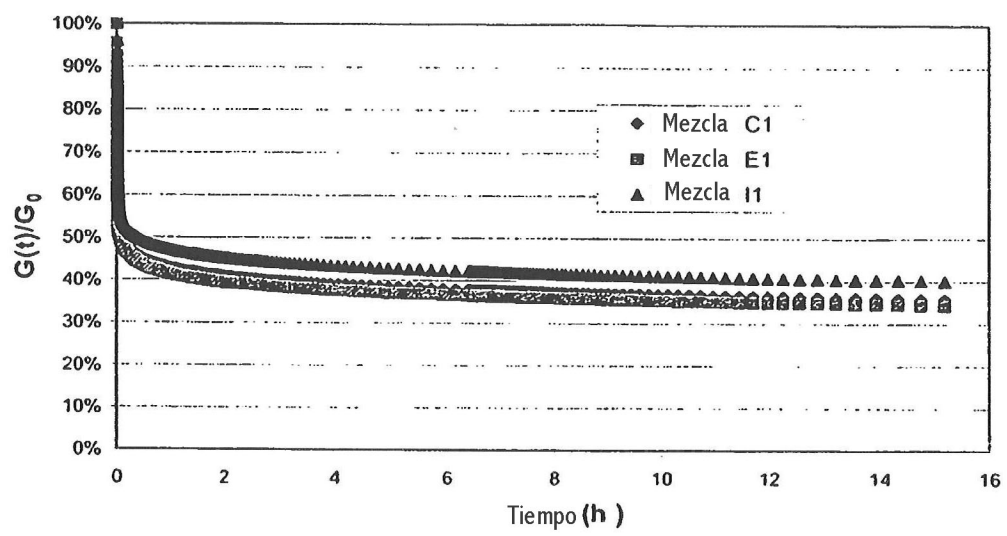


Figura única