



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 335 347**

(51) Int. Cl.:
C08F 255/08 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **04764296 .2**

(96) Fecha de presentación : **19.08.2004**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1658319**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **24.05.2006**

(54) Título: **Masa de moldeo.**

(30) Prioridad: **20.08.2003 DE 103 38 245**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.03.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.03.2010

(73) Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es: **Teyssie, Dominique;**
Vancaeyzeele, Cedric;
Laskar, Judith;
Fichet, Odile;
Boileau, Sylvie;
Blackborow, Richard;
Rath, Hans, Peter;
Lange, Arno;
Lang, Gabriele;
Mach, Helmut y
Hiller, Margit

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Masa de moldeo.

5 La invención se refiere a una masa de moldeo que contiene una mezcla de polímeros interpenetrantes con una primera fase de un polímero de polialquileno reticulado, y una segunda fase de un polímero reforzante que comprende unidades de (met)acrilato y compuestos aromáticos vinílicos.

10 Los cauchos de poliisobuteno se distinguen por propiedades especiales, como permeabilidad reducida a gas y humedad, elasticidad elevada y flexibilidad en frío hasta temperaturas muy reducidas. Los poliisobutenos poseen una excelente estabilidad a la intemperie y en UV. Sin embargo, determinadas propiedades de los cauchos de poliisobuteno, como estabilidad contra disolventes o resistencia mecánica, no son satisfactorias para la mayor parte de aplicaciones.

15 Por otra parte, termoplásticos, como poliestireno o metacrilato de polimetilo, presentan resistencias a la tracción elevadas. Es deseable combinar las propiedades de cauchos de poliisobuteno y de poliestirenos.

20 Por ejemplo por Paul D. R. y Barlow J. W., J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., 18, 109 (1980) y Krause S. en "Polymer Blends" 1, 66, Paul D. R. y Newman S. Ed. Academic Press New York (1978), se sabe que polímeros de polialquileno y poliestireno atáctico son completamente incompatibles. Las mezclas físicas de estos polímeros son heterogéneas, y presentan ambas mismas temperaturas de transición vítrea de componentes puros debido a la miscibilidad deficiente.

25 Se ha intentado mezclar los polímeros en planos moleculares y obtener los denominados retículos interpenetrantes, hinchándose un polímero de polialquileno reticulado con estireno, y polimerizándose el estireno a continuación *in situ*. Sin embargo, el grado de hinchamiento alcanzable está limitado, y de este modo no se pueden introducir fracciones de poliestireno sensiblemente más elevadas que un 10% en el retículo. Además, la modificación de propiedades vinculada a ello no es estable, y desaparece en el caso de carga térmica debido a fenómenos de disgregación.

30 La US-A 6 005 051 describe retículos polímeros de varios componentes que contienen poliisobuteno. En este caso se trata de un único retículo con varias secuencias diferentes desde el punto de vista químico, unidas mediante enlace covalente.

35 La invención toma como base la tarea de poner a disposición un retículo de un polialquileno en un polímero reforzante, que comprende unidades de (met)acrilato y/o compuestos aromáticos vinílicos, pudiéndose variar las cantidades relativas de ambas fases en un amplio intervalo, y siendo suficientemente bueno el poder de penetración recíproca de ambas fases, y no presentándose en la formación de retículo ningún fenómeno de disgregación.

40 Según la invención, el problema se soluciona mediante una masa de moldeo que contiene una mezcla de polímeros interpenetrantes con una primera fase de un polímero de isobuteno reticulado y una segunda fase de un polímero reforzante, que comprende unidades de (met)acrilato y/o compuestos aromáticos vinílicos, comprendiendo la primera fase el producto de reacción de un polímero de isobuteno con un promedio de al menos 1,4 grupos funcionales en la molécula, y un agente reticulante con un promedio de al menos dos grupos funcionales en la molécula, que son complementarios funcionalmente a los grupos funcionales del polímero de isobuteno. La masa de moldeo puede
45 contener otros polímeros interpenetrantes, como por ejemplo agentes de compatibilización polímeros.

Para la obtención de una masa de moldeo según la invención se procede, por ejemplo, de modo que

- 50 (i) se polimeriza a través de radicales los monómeros que constituyen el polímero reforzante, en presencia de la primera fase, o
- (ii) se mezcla el polímero de isobuteno, el agente reticulante y los monómeros que constituyen el polímero reforzante, y se inicia simultánea o sucesivamente la reacción entre el polímero de isobuteno y el agente reticulante, y la polimerización a través de radicales de los monómeros.

55 La proporción ponderal de la primera respecto a la segunda fase en la masa de moldeo según la invención asciende en general a 5 : 95 hasta 95 : 5, preferentemente 5 : 95 a 80 : 20, en especial 30 : 70 a 70 : 30. En el caso de masas de moldeo según la invención con fracción elevada de fase de polímero de isobuteno (por ejemplo con una proporción ponderal de la primera respecto a la segunda fase de 60 : 40 hasta 80 : 20), las propiedades barrera de poliisobuteno se conservan sensiblemente; la fracción de polímero reforzante proporciona el alargamiento de rotura necesario. Masas de moldeo con contenidos elevados de polímero reforzante (por ejemplo con una proporción ponderal de la primera fase respecto a la segunda fase de 5 : 95 hasta 25 : 75) son rígidas y poco extensibles; la fase de polímero de isobuteno sirve en este caso para la modificación de la tenacidad al impacto. En el caso de empleo para la modificación de la tenacidad
65 al impacto, la fase de polímero de isobuteno presenta convenientemente una densidad de reticulado reducida. Una forma preferente de ejecución de la invención son poliestirenos o metacrilatos de polimetilo modificados a tenacidad al impacto.

El polímero de isobuteno comprende (antes de su reticulado) al menos un 80% en peso, en especial al menos un 90% en peso, y de modo especialmente preferente al menos un 95% en peso de unidades isobuteno. Además de unidades isobuteno, el polímero de isobuteno puede contener también unidades de monómeros con insaturación olefínica, que son copolimerizables con isobuteno bajo condiciones de polimerización catiónicas. Los comonómeros pueden estar distribuidos estadísticamente en el polímero, o estar dispuestos como bloques. Como comonómeros copolimerizables entran en consideración sobre todo compuestos aromáticos vinílicos, como estireno, estirenos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como α -metilestireno, 3- y 4-metilestireno o 4-terc-butilestireno, así como isoolefinas con 5 a 10 átomos de carbono, como 2-metil-1-buteno, 2-metil-1-penteno, 2-metil-1-hexeno, 2-etil-1-penteno, 2-etil-1-hexeno, y 2-propil-1-hepteno.

Preferentemente, el polímero de isobuteno presenta un peso molecular promedio en número de 500 a 50000, en especial 1000 a 20000, de modo especialmente preferente 2000 a 10000, antes del reticulado.

El polímero de isobuteno presenta grupos funcionales que pueden reaccionar con grupos funcionales complementarios del agente de reticulado, bajo formación de enlaces covalentes. Aunque los grupos funcionales del polímero de isobuteno pueden estar distribuidos a través de la longitud de la estructura de polímero, y por ejemplo pueden estar dispuestos en la estructura o en cadenas laterales del polímero, para la consecución de buenas propiedades elásticas es preferente que los grupos funcionales del polímero de isobuteno estén dispuestos exclusivamente en los extremos de molécula del polímero de isobuteno.

Para el especialista son conocidas diversas combinaciones de grupos funcionales complementarios, que pueden reaccionar entre sí bajo formación de enlaces covalentes. Por ejemplo, los grupos funcionales del polímero de isobuteno y del agente reticulante son seleccionados por pares entre grupos reactivos con isocianato/grupos isocianato, o grupos con insaturación olefínica/grupos hidrosililo. Entre los grupos reactivos con isocianato cuentan grupos hidroxilo, grupos mercapto, grupos amino y grupos carboxilo, de los cuales son preferentes grupos hidroxilo. En formas preferentes de ejecución de la masa de moldeo según la invención, la primera fase comprende, por consiguiente, el producto de reacción de un (i) polímero de isobuteno con grupos con insaturación olefínica, y un agente de reticulado con grupos hidrosililo, o (ii) de un polímero de isobuteno con grupos hidroxilo y un agente de reticulado con grupos isocianato.

El polímero de isobuteno, agentes reticulantes apropiados, así como el polímero reforzante, se explican ahora más detalladamente por medio de formas de ejecución preferentes.

Polímero de isobuteno

Poliisobutenos con insaturación terminal son convenientemente también el material de partida para poliisobutenos con otros grupos funcionales terminales, como grupos hidroxilo, ya que los grupos con insaturación olefínica se pueden transformar fácilmente en otros grupos funcionales, como grupos hidroxilo.

En el caso del grupo con insaturación olefínica se puede tratar, por ejemplo, de grupos alifáticos insaturados con 2 a 6 átomos de carbono, como vinilo, alilo, metilvinilo, metalilo, propenilo, 2-metilpropenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo; o restos hidrocarburo cíclicos insaturados, como ciclopropenilo, ciclobutenilo, ciclopentenilo y ciclohexenilo. Son preferentes polímeros de isobuteno con grupos alilo, metalilo, 2-metilpropenilo o ciclopentenilo terminales.

Los polímeros de isobuteno apropiados se pueden obtener según procedimientos que se describen en la US 4 946 889, US 4 327 201, US 5 169 914, EP-A-206 756, EP-A-265 053, así como, de manera extensa, en J. P. Kennedy, B. Ivan, "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering", Oxford University Press, New York, 1991. Los polímeros de isobuteno se obtienen mediante polimerización catiónica viva de isobuteno. El sistema iniciador empleado comprende generalmente un ácido de Lewis y un "iniciador", es decir, un compuesto orgánico con un grupo saliente fácilmente sustituible, que forma un carbocatión o un complejo cationógeno con el ácido de Lewis. El iniciador es generalmente un halogenuro terciario, un éster o éter terciario, o un compuesto con átomo de halógeno en posición de alilo, grupo alcoxi o aciloxi en posición de alilo. El carbocatión o el complejo cationógeno añaden sucesivamente moléculas de isobuteno al centro catiónico, mediante lo cual se forma una cadena de polímero creciente, cuyo extremo está iniciado a través de un carbocatión o el grupo saliente del iniciador. El iniciador puede ser monofuncional, o de funcionalidad más elevada, creciendo cadenas de polímero en más de una dirección en el último caso. Correspondientemente, éstos se denominan Inifer, Binifer, Trinifer, etc.

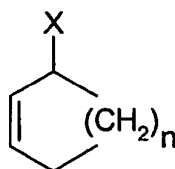
Se pueden obtener polímeros de isobuteno con doble enlace terminal de diversas maneras. Se puede partir de moléculas de Inifer con insaturación olefínica. Para obtener moléculas de poliisobuteno con más de un doble enlace terminal por molécula se puede introducir igualmente un doble enlace olefínico en el extremo de cadena distal, o acoplar dos o más cadenas de polímero vivas. Ambas posibilidades se explican más detalladamente a continuación.

Alternativamente se parte de moléculas de iniciador sin doble enlace olefínico, y se termina los extremos de cadena distales bajo formación de un grupo con insaturación etilénica, haciéndose reaccionar, por ejemplo, los extremos de cadenas reactivos con un reactivo de terminación, que une un grupo con insaturación etilénica a los extremos de cadenas, o tratándose de modo apropiado para transformar los extremos de cadena reactivos en tales grupos.

ES 2 335 347 T3

Iniciadores apropiados sin doble enlace olefínico se pueden representar mediante la fórmula AY_n , donde A representa un resto aromático n-valente con uno a cuatro anillos de benceno, que no están condensados, como benceno, bifenilo o terfenilo, o que están condensados, como naftalina, antraceno, fenantreno o pireno, o un resto n-valente alifático lineal o ramificado con 3 a 20 átomos de carbono. Y representa $C(R^a)(R^b)X$, donde R^a y R^b , independientemente entre sí, representan hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, en especial metilo, o fenilo, y X representa halógeno, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono o aciloxi con 1 a 6 átomos de carbono, con la condición de que Ra represente fenilo, si A representa un resto alifático. n es un número entero de 2 a 4, en especial 2 o 3. Son ejemplos apropiados cloruro de p-dicumilo, cloruro de m-dicumilo o cloruro de 1,3,5-tricumilo.

Como Inifer con doble enlace olefínico es apropiado, por ejemplo, un compuesto de la fórmula I



donde

X representa halógeno, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono o aciloxi con 1 a 6 átomos de carbono, y

n representa 1, 2 o 3.

Un compuesto de la fórmula I especialmente apropiado es 3-clorociclopenteno.

Como ácido de Lewis entran en consideración halogenuros metálicos covalente y halogenuros semimetálicos que presentan una vacante de par de electrones. Por regla general, éstos se seleccionan entre compuestos halogenados de titanio, de estaño, de aluminio, de vanadio o de hierro, así como halogenuros de boro. Ácidos de Lewis especialmente preferentes son tetracloruro de titanio, dicloruro de etilaluminio y tricloruro de boro, y para pesos moleculares por encima de 5000 en especial tetracloruro de titanio.

Ha dado buen resultado llevar a cabo la polimerización en presencia de un donador de electrones. Como donadores de electrones son preferentes piridina y derivados de piridina con impedimento estérico, así como, en especial, compuestos orgánicos de silicio. La polimerización se lleva a cabo habitualmente en un disolvente o mezcla de disolventes, como hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, así como hidrocarburos halogenados. Han dado buen resultado especialmente mezclas de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con hidrocarburos halogenados, como diclorometano/n-hexano, diclorometano/metilciclohexano, diclorometano/tolueno, clorometano/n-hexano, y similares.

Para introducir un doble enlace olefínico en el extremo de cadena distal, se hace reaccionar el extremo de cadena reactivo con un reactivo de terminación, que añade un grupo con insaturación olefínica al extremo de cadena, o se trata el extremo de cadena reactivo de modo apropiado para transformarlo en tal grupo.

En la forma de ejecución más sencilla, el extremo de cadena se somete a una reacción de dehidrohalogenado, por ejemplo mediante tratamiento térmico, a modo de ejemplo mediante calentamiento a una temperatura de 70 a 200°C, o mediante tratamiento con una base. Bases apropiadas son, por ejemplo, alcóxidos metálicos alcalinos, como metanolato sódico, etanolato sódico, y terc-butanolato potásico, óxido de aluminio básico, hidróxidos metálicos alcalinos, como hidróxido sódico, y aminas terciarias, como piridina o tributilamina, véase Kennedy *et al.*, Polymer Bulletin 1985, 13, 435-439. Preferentemente se emplea etanolato sódico.

Alternativamente se termina el extremo de cadena mediante adición de un compuesto de trialquililsilano, por ejemplo trimetililsilano. El empleo de alilsilanos conduce a la interrupción de la polimerización bajo introducción de un resto alilo en el extremo de cadena de polímero, véase la EP 264 214.

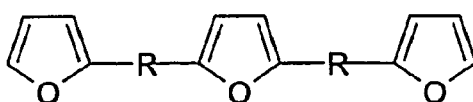
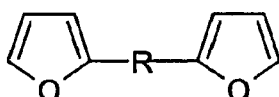
En otra forma de ejecución se hace reaccionar el extremo de cadena reactivo con un dieno conjugado, como butadieno (véase la DE-A 40 25 961), u otro dieno no conjugado, como 1,9-decadieno, o un alquenoiloxiestireno, como p-hexeniloxiestireno (véase la JP-A-4-288309).

En otra forma de ejecución se acoplan dos o más cadenas de polímero vivas mediante adición de un agente de copulado. "Copulado" significa la formación de enlaces químicos entre los extremos de cadenas reactivos, de modo que dos o más cadenas de polímero se unen para dar una molécula. Las moléculas obtenidas mediante copulado son moléculas simétricas telequéricas o en forma de estrella con grupos de iniciador, por ejemplo grupos ciclopentenilo, en los extremos de molécula, o bien los extremos de las ramas de la molécula en forma de estrella.

Los agentes de copulado apropiados presentan, a modo de ejemplo, al menos dos grupos salientes electrófilos dispuestos en posición de alilo respecto a los mismos, o a diferentes dobles enlaces, por ejemplo grupos trialquilsililo, de modo que el centro catiónico de un extremo de cadena reactivo en una reacción concertada se puede adicionar bajo eliminación del grupo saliente y desplazamiento del doble enlace. Otros agentes de copulado presentan al menos un sistema conjugado, al que se puede adicionar por vía electrófila el centro catiónico de un extremo de cadena reactivo, bajo formación de un catión estabilizado. Mediante eliminación de un grupo saliente, por ejemplo de un protón, se produce entonces un enlace σ estable con la cadena de polímero, bajo recuperación del sistema conjugado. Varios de estos sistemas conjugados pueden estar enlazados entre sí mediante espaciadores inertes.

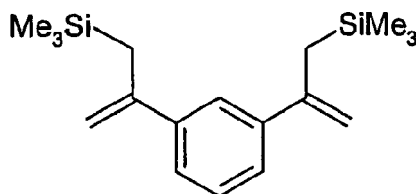
Entre los agentes de copulado apropiados cuentan:

(i) compuestos que presentan al menos dos heterociclos de 5 eslabones, con un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, azufre y nitrógeno, por ejemplo compuestos orgánicos, que presentan al menos dos anillos de furano, como



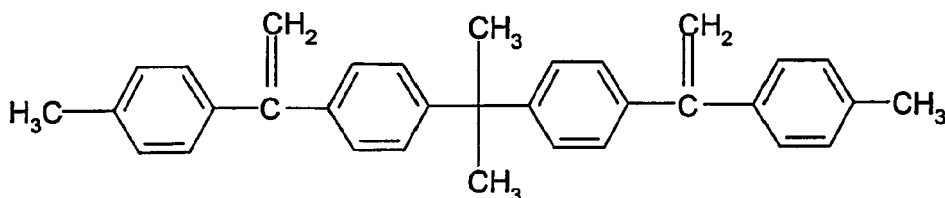
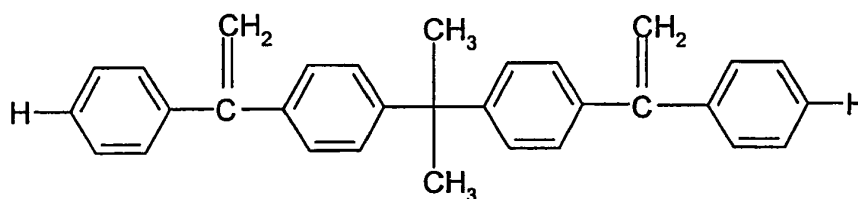
donde R representa alquileo con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente metileno o 2,2-propanodiilo;

(ii) compuestos con al menos dos grupos trialquilsililo en posición de alilo, como 1,1-bis(trialquilsililmetil)etilenos, por ejemplo 1,1-bis(trimetilsililmetil)etileno, bis[(trialquilsilil)-propenil]bencenos, por ejemplo



(donde Me representa metilo),

(iii) compuestos con al menos dos grupos vinilideno dispuestos en posición conjugada respectivamente a dos anillos aromáticos, como bis-difeniletilenos, por ejemplo



Una descripción de agentes de copulado apropiados se encuentra en las siguientes citas bibliográficas; la reacción de copulado se puede llevar a cabo de modo análogo a las reacciones descritas en las mismas: R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Macromolecules* 2000, 33, 730-733; R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Macromolecules* 1999, 32, 6393-6399; R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Polym. Bull.* 1999, 43, 121-128; R. Faust, Y. Bae, *Macromolecules* 1997, 30, 198; R. Faust, Y. Bae, *Macromolecules* 1998, 31, 2480; R. Storey, Maggio, *Polymer Preprints* 1998, 39, 327-328; W099/24480; US 5,690,861 y US 5,981,785.

El copulado se efectúa generalmente en presencia de un ácido de Lewis, siendo apropiados aquellos ácidos de Lewis que son empleables también para la puesta en práctica de la verdadera reacción de polimerización. Para la puesta en práctica de la reacción de copulado son además apropiados los mismos disolventes y temperaturas que se emplean para la puesta en práctica de la verdadera reacción de polimerización. Por lo tanto, el copulado se puede llevar a cabo convenientemente como reacción de una etapa a continuación de la reacción de polimerización en el mismo disolvente, en presencia del ácido de Lewis empleado para la polimerización.

Polímeros de isobuteno terminados en hidroxilo

Polímeros de isobuteno con grupos hidroxilo terminales se pueden obtener a partir de polímeros de isobuteno con doble enlace terminal mediante hidroborado y subsiguiente oxidación. Entre los agentes de hidroborado apropiados cuentan sobre todo el propio borano (BH_3), o diisoamilborano o 9-boraciclo-[3,3,1]-nonano (9-BNN). Para el especialista es común que borano se presente principalmente en forma de su dímero, el diborano (B_2H_6). El concepto "borano" comprenderá el dímero y los oligómeros superiores de borano.

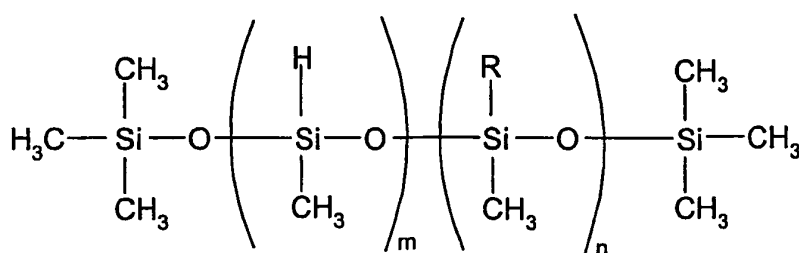
Convenientemente se genera borano *in situ* mediante reacción de precursores apropiados, en especial de sales metálicas alcalinas o metálicas alcalinotérreas del anión BH_4 con trihalogenuros de boro. En general se emplea borhidruro sódico y trifluoruro bórico, o bien su eterato, ya que en este caso se trata de sustancias convenientemente accesibles y almacenables. En el caso del agente de hidroborado se trata preferentemente de una combinación de borhidruro sódico y trifluoruro bórico, o trifluoruro bórico-eterato.

Habitualmente se lleva a cabo el hidroborado en un disolvente. Disolventes apropiados para el hidroborado son, a modo de ejemplo, éteres acíclicos, como dietiléter, metil-terc-butiléter, dimetoxietano, dietilenglicoldimetiléter, trietilenglicoldimetiléter, éteres cíclicos, como tetrahidrofurano o dioxano, así como hidrocarburos, como hexano o tolueno, o mezclas de los mismos.

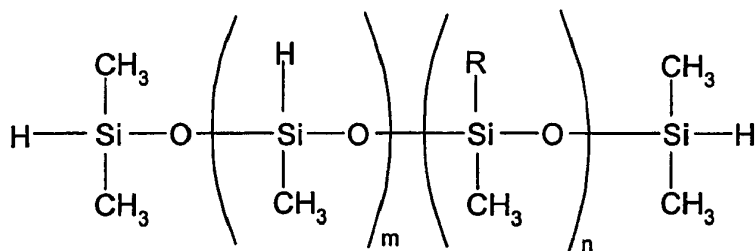
Habitualmente no se aíslan los poliisobutenilboranos formados. En el caso de tratamiento de productos de hidroborado primarios con un agente de oxidación, en especial peróxido de hidrógeno alcalino, se obtiene un alcohol, que corresponde formalmente al producto de hidratado anti-Markovnikov del polímero de isobuteno insaturado.

Agentes de reticulado con grupos hidrosililo

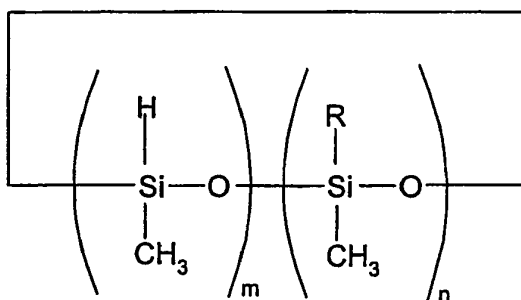
Este agente de reticulado es un compuesto con al menos dos, preferentemente al menos tres grupos SiH (grupos hidrosililo) en la molécula. Dos átomos de hidrógeno, que están unidos a un átomo de silicio, valen como dos grupos hidrosililo. Preferentemente se emplea un polisiloxano, que puede tener, por ejemplo, las siguientes estructuras lineales o cíclicas:



donde m y n son números enteros, para los que es válido: $10 \leq (m + n) \leq 50$, $2 \leq m$ y $0 \leq n$; y R representa un resto hidrocarburo con 2 a 20 átomos de carbono, que puede contener uno o varios grupos fenilo;



donde m y n son números enteros, para los que es válido: $10 \leq (m + n) \leq 50$, $m \leq 0$ y $n \leq 0$; y R representa un resto hidrocarburo con 2 a 20 átomos de carbono, que puede contener uno o varios grupos fenilo;



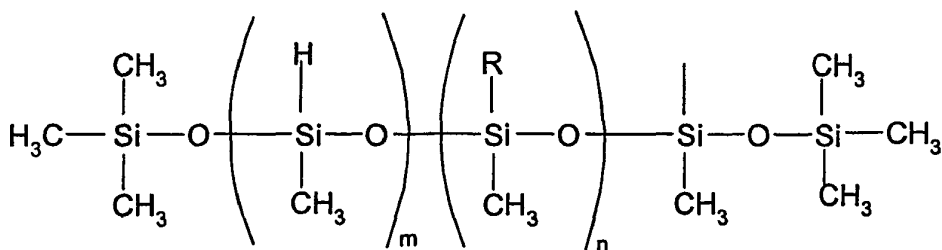
donde m y n son números enteros, para los que es válido: $10 \leq (m + n) \leq 20$, $2 \leq m \leq 20$, y $0 \leq n \leq 18$; y R representa un resto hidrocarburo con 2 a 20 átomos de carbono, que puede contener uno o varios grupos fenilo.

Como agente de reticulado se puede emplear un compuesto orgánico con al menos dos grupos hidrosililo en la molécula, por ejemplo de la fórmula

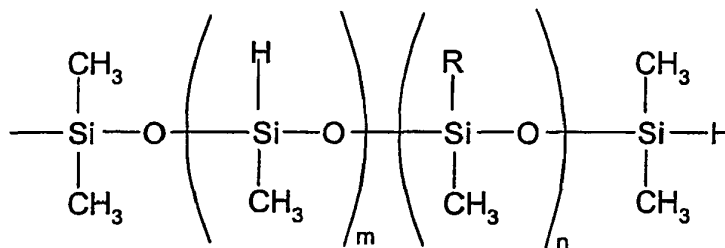


donde Q representa un resto orgánico mono- a tetavalente con 2 a 2000 átomos de carbono, y X representa un grupo que comprende al menos un grupo hidrosililo.

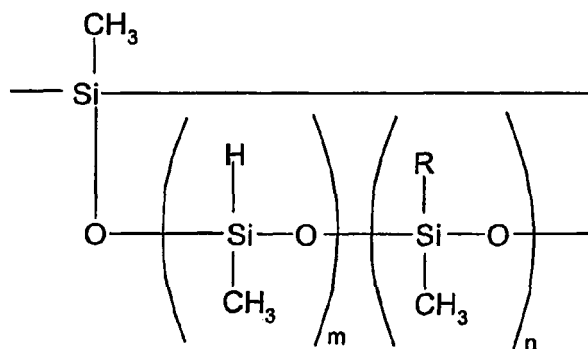
X representa, a modo de ejemplo, restos polisiloxano lineales o cíclicos de las siguientes fórmulas:



donde m y n son números enteros, para los que es válido: $1 \leq (m + n) \leq 50$, $1 \leq m$ y $n \leq 0$; y R representa un resto hidrocarburo con 2 a 20 átomos de carbono, que puede contener uno o varios grupos fenilo;

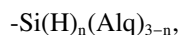


donde m y n son números enteros, para los que es válido: $0 \leq (m + n) \leq 50$, $m \leq 0$ y $n \leq 0$; y R representa un resto hidrocarburo con 2 a 20 átomos de carbono, que puede contener uno o varios grupos fenilo;

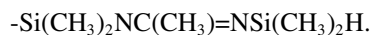
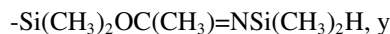
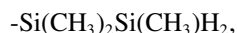
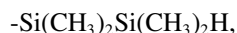


donde m y n son números enteros, para los que es válido: $1 \leq (m + n) \leq 19$, $1 \leq m \leq 19$, y $0 \leq n \leq 18$; y R representa un resto hidrocarburo con 2 a 20 átomos de carbono, que puede contener uno o varios grupos fenilo.

X puede representar además grupos que comprenden al menos un grupo hidrosililo, y no se pueden incluir en los polisiloxanos, como:



con Alq = metilo, etilo, propilo, butilo, ciclohexilo o fenilo, y n = 1 a 3;



Ejemplos específicos de agentes de reticulado apropiados son dodeciloxitetra(metilhidrosiloxi)dodecano, dodeciloxitetra(dimetilsiloxi)-tetra(metilhidrosiloxi)-dodecano, octiloxitetra(dimetilsiloxi)-tetra(metilhidrosiloxi)-octano, para-bis(dimetilsilil)-benceno, bis(dimetilsilil)-etano, bis(dimetilsilil)-butano, 1,1,3,3-tetrametildisiloxano, 1,1,1,3,5,7,7,7-octametiltetrasiloxano, 1,1,3,3-tetraetildisiloxano, 1,1,1,3,5,7,7,7-octaetiltetrasiloxano, 1,1,3,3-tetrafenildisiloxano, 1,1,1,3,5,7,7,7-octafeniltetrasiloxano, 1,3,5-trimetilciclotrisiloxano, 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano, 1,3,5,5,7,7-hexametilciclotetrasiloxano, 1,3,5,7,7-pentametilciclotetrasiloxano, 1,3,5,7-tetrametil-5,7-difeniltetrasiloxano, 1,3-dimetil-5,5,7,7-tetrafeniltetrasiloxano, o productos de reacción de los mismos con di- o poliolefinas con hasta 2000 átomos de carbono, con la condición de que los productos de reacción dispongan de al menos dos grupos hidrosililo.

En el reticulado se emplea habitualmente de modo concomitante un catalizador de hidrosililado. Se puede tratar de cualquier catalizador apropiado, en especial aquello a base de metal noble, preferentemente a base de platino. Entre estos cuentan ácido cloroplatínico, platino elemental, platino sobre un soporte sólido, como óxidos de aluminio, ácido silícico o carbón activo, complejos de platino-vinilsiloxano, como $\text{Pt}_n(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_n$ y $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_4]_m$, complejos de platino-fosfina, como complejos de Pt-platino-vinilsiloxano, como $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ y $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$, complejos de platino-fosfito, como $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ y $\text{Pt}[\text{P}(\text{OBu})_3]_4$ (en las fórmulas, Me representa metilo, Bu butilo, Vi vinilo, Ph fenilo, y n números enteros), acetilacetato de platino. Otros catalizadores de hidrosililado son $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, RhCl_3 , $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, RhCl_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , PdCl_2 , NiCl_2 y TiCl_4 . El catalizador se emplea habitualmente en una cantidad de 10^{-1} a 10^{-8} moles, preferentemente 10^{-2} a 10^{-6} moles, referido a un mol de grupos con insaturación olefínica en el polímero de isobuteno.

Agentes de reticulado con grupos isocianato

En esta forma de ejecución, en el caso del agente de reticulado se trata de un isocianato difuncional, o de funcionalidad más elevada, que es seleccionado preferentemente entre diisocianatos, los biurets y cianuratos de diisocianatos, así como los aductos de diisocianatos en polioles. Los diisocianatos apropiados presentan generalmente 4 a 22 átomos de carbono. Los diisocianatos son seleccionados habitualmente entre diisocianatos alifáticos, ciclo-alifáticos y aromáticos, por ejemplo 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-

diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1,2-, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 2,4- y 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano, diisocianato de isoforona (= 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano), diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno, diisocianato de tetrametilen-p-xilileno (= 1,4-bis(2-isocianatoprop-2-il)benceno), 4,4'-diisocianatodifenilmetano, preferentemente 1,6-diisocianatohexano y diisocianato de isoforona, y mezclas de los mismos. Los compuestos preferentes comprenden los cianuratos y biurets de diisocianatos alifáticos, en especial los cianuratos. Compuestos especialmente preferentes son el isocianurato y el biuret de diisocianato de isoforona, y el isocianurato y el biuret de 1,6-diisocianatohexano. Son ejemplos de aductos de diisocianatos en polioles los aductos de los diisocianatos citados anteriormente en glicerina, trimetiloletano y trimetilolpropano, por ejemplo el aducto de diisocianatos de toluileno en trimetilolpropano, o los aductos de 1,6-diisocianatohexano o diisocianato de isoforona en trimetilolpropano y/o glicerina.

Para la aceleración de la reacción entre los grupos reactivos con isocianato del polímero de isobuteno y los grupos isocianato del agente de reticulado se pueden emplear catalizadores conocidos, como por ejemplo dibutilestano dilaurato, octoato de estaño (II), 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octano, o aminas, como trietilamina. Estos se emplean típicamente en una cantidad de 10^{-5} a 10^{-2} g, referido al peso del agente de reticulado.

La densidad de reticulado se puede controlar mediante variación de la funcionalidad de poliisocianato, de la proporción molar de poliisocianato respecto al polímero de isobuteno terminado en hidroxilo, o mediante empleo concomitante de compuestos monofuncionales, reactivos frente a grupos isocianato, como alcoholes monovalentes, por ejemplo etilhexanol o propilheptanol.

Polímero reforzante

La segunda fase de la masa de moldeo según la invención está formada por un polímero, que es obtenible mediante polimerización a través de radicales de monómeros (met)acrílicos o monómeros aromáticos vinílicos. Son ejemplos de monómeros apropiados estireno, estirenos alquilados en el núcleo, preferentemente con restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como α -metilestireno, p-metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, o bien metacrilamida, acrilatos y metacrilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, como especialmente metacrilato de metilo. Preferentemente se emplean monómeros y mezclas de monómeros que proporcionan un polímero, o bien copolímero, con una temperatura de transición vítrea de más de +20°C, y preferentemente más de +50°C.

Para obtener polímeros funcionales con determinadas propiedades, los monómeros de la segunda fase pueden comprender también monómeros iónicos. Entran en consideración, por ejemplo, monómeros con grupos laterales aniónicos, como ácido (met)acrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, o preferentemente ácido vinilsulfónico, o ácido estirenosulfónico, donde los grupos ácidos pueden estar completa o parcialmente neutralizados, y se pueden presentar, por ejemplo, en forma de sales metálicas alcalinas, como la sal sódica; o monómeros con grupos laterales catiónicos, como cloruro de (2-(acrililoiloxi)etil)trimetilamonio.

El polímero reforzante puede contener, además de monómeros (met)acrílicos o monómeros aromáticos vinílicos, diferentes monómeros. Los monómeros (met)acrílicos o monómeros aromáticos vinílicos constituyen en general al menos un 20% en peso, preferentemente al menos un 50% en peso, en especial al menos un 70% en peso de monómeros constituyentes, por ejemplo un 20 a un 40% en peso de materiales, cuyas propiedades son similares predominantemente a las de poliisobutenos, cuyas propiedades mecánicas, no obstante, se mejoran a través de la presencia de polímero reforzante, o un 70 a un 90% en peso de materiales modificados a tenacidad al impacto. Es especialmente preferente emplear como monómero mezclas que contienen al menos un 50% en peso de estireno o metacrilato de metilo.

Ventajosamente se emplean de modo concomitante monómeros reticulantes. Entre estos cuentan, en especial, compuestos que presentan al menos dos dobles enlaces no conjugados, con insaturación etilénica, por ejemplo los diésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos con 3 a 10 átomos de carbono con insaturación α,β -monoetilénica. Son ejemplos de tales compuestos diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol, diacrilato de propilenglicol, divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilensacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, (met)acrilato de triclodecenilo, N,N'-divinilimidazolin-2-ona o cianurato de trialilo. Los monómeros reticulantes se emplean habitualmente en una cantidad de un 0,1 a un 30% en peso, preferentemente un 1 a un 20% en peso, en especial un 2 a un 15% en peso, referido a la cantidad total de monómero constituyente del polímero reforzante.

Para la obtención de una masa de moldeo según la invención se polimeriza a través de radicales los monómeros constituyentes del polímero reforzante, en presencia de un retículo obtenido previamente a partir de un polímero de isobuteno reticulado, o bien bajo reticulado simultáneo del polímero de isobuteno.

La polimerización se inicia por medio del iniciador que forma radicales o, alternativamente, mediante radiación de energía elevada, como radiación UV o radiación de electrones. El iniciador se emplea habitualmente en una cantidad de un 0,1 a un 2% en peso, referido a la cantidad total de monómeros del polímero reforzante. Iniciadores apropiados de la clase de compuestos de peróxido, compuestos azoicos o compuestos de azoperóxido son conocidos por el especialista, y adquiribles en el comercio.

ES 2 335 347 T3

Como ejemplos de iniciadores apropiados se pueden indicar di-terc-butiloxipivalato, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de diacetilo, peroctoato de di-terc-butilo, peróxido de dibenzoilo, peracetato de terc-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, 1,1-bis-(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetil-2,5-bis-(benzoilperoxi)-hexano, 1,4-di-(terc-butilperoxycarbonil)-ciclohexano, 1,1-bis-(terc-butilperoxi)-ciclohexano, di-terc-butildiperoxiazelato o di-terc-butil-peroxycarbonato. De éstos son preferentes peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, perbenzoato de terc-butilo y peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo.

La polimerización se efectúa habitualmente a temperatura elevada, siendo apropiado un intervalo de temperaturas de 40 a 180°C, preferentemente 60 a 120°C. Ventajosamente se puede aumentar la temperatura también por etapas. Si se inicia la polimerización mediante radiación de energía elevada, también son apropiadas temperaturas más reducidas, por ejemplo temperatura ambiente.

La polimerización se efectúa habitualmente como polimerización en substancia. En caso dado se pueden emplear disolventes de modo concomitante. A tal efecto son apropiados hidrocarburos alifáticos saturados o insaturados, como hexano, pentano, isopentano, ciclohexano, metilciclohexano, diisobuteno, triisobuteno, tetraisobuteno, pentaísobuteno, hexaísobuteno, o mezclas de los mismos, hidrocarburos aromáticos, como benceno, tolueno, xileno, o mezclas de los mismos. También se puede llevar a cabo la polimerización en presencia de un plastificante o de una mezcla de plastificantes, como los ftalatos y adipatos de alcoholes alifáticos o aromáticos, por ejemplo adipato de di-(2-etilhexilo), ftalato de di-(2-etilhexilo), adipato de diisononilo o ftalato de diisononilo. Si los grupos funcionales del polímero de isobuteno y del agente reticulante del sistema de reticulado seleccionado son insensibles al agua, la polimerización se puede llevar a cabo bajo reticulado simultáneo, también como polimerización en suspensión acuosa.

Si se lleva a cabo la polimerización en presencia del polímero de isobuteno reticulado parcialmente, el retículo de isobuteno tipo caucho se puede presentar en la configuración deseada de pieza moldeada acabada, o bien en forma desmenuzada, por ejemplo como granulada. Se puede equilibrar suficientemente, o bien hinchar el retículo de isobuteno tipo caucho con los monómeros que forman el polímero reforzante de la segunda fase. Para un mejor hinchamiento puede ser ventajoso el empleo concomitante de uno de los citados disolventes. En caso deseado se pueden incorporar sustancias auxiliares en este estadio del procedimiento de obtención. Tras el equilibrado, o bien hinchamiento, se inicia la polimerización de modo apropiado, por ejemplo mediante aumento de temperatura.

El empleo del polímero de isobuteno reticulado previamente en forma desmenuzada, por ejemplo granulada, es especialmente conveniente si el polímero reforzante es termoplástico, es decir, no está reticulado o está reticulado en medida reducida. En este caso, el retículo de poliisobuteno conduce a una modificación de tenacidad al impacto del termoplástico.

Alternativamente se procede de modo que se mezcla el polímero de isobuteno, el agente de reticulado, en tanto sean necesarios, catalizadores de reticulado y sustancias auxiliares, y los monómeros que constituyen el polímero reforzante, y simultánea o sucesivamente se inicia la reacción entre el polímero de isobuteno y el agente de reticulado, y la polimerización a través de radicales de los monómeros. La mezcla de componentes se puede introducir y endurecer de modo apropiado en un molde de colada, por ejemplo mediante aumento de temperatura. La iniciación secuencial de la reacción entre el polímero de isobuteno y el agente de reticulado, y la polimerización a través de radicales de los monómeros, se puede conseguir, por ejemplo, mediante aumento de temperatura gradual.

Las masas de moldeo según la invención pueden contener además sustancias auxiliares habituales, como cargas, diluyentes o estabilizadores.

Para mejorar la compatibilidad de la primera fase con la segunda fase puede ser deseable el empleo concomitante de agentes de compatibilización polímeros. Como tales son apropiados, sobre todo, polímeros con unidades de poliéter, poliéster o poliamida. Los agentes de compatibilización polímeros apropiados son, por ejemplo, polietilenglicoles. Los agentes de compatibilización polímeros están preferentemente reticulados. El agente de compatibilización polímero puede formar de este modo un retículo que penetra en la primera fase. El reticulado del agente de compatibilización polímero y del polímero de isobuteno se puede efectuar simultáneamente, si el agente de compatibilización polímero y el polímero de isobuteno disponen de grupos funcionales apropiados, que reaccionan con el mismo agente de reticulado. De este modo se puede mezclar, por ejemplo, un poliisobuteno terminado en hidroxilo y un polietilenglicol, y reticular junto con un isocianato difuncional o de funcionalidad más elevada.

Cargas apropiadas son, por ejemplo, ácido silícico, ácido silícico coloidal, carbonato de calcio, hollín, dióxido de titanio, mica y similares.

Diluyentes apropiados son, por ejemplo, polibuteno, polibutadieno líquido, polibutadieno hidrogenado, aceite de parafina, naftenatos, polipropileno atáctico, ftalatos de dialquilo, diluyentes reactivos, por ejemplo alcoholes y oligoisobutenos.

Estabilizadores apropiados son, por ejemplo, sulfuro de 2-benzotiazolilo, benzotiazol, tiazol, dicarboxilato de dimetilacetileno, dicarboxilato de dietilacetileno, BHT, butilhidroxianisol, vitamina E.

ES 2 335 347 T3

La masa de moldeo según la invención se puede obtener de cualquier forma apropiada, por ejemplo como lámina o membrana, o como material a granel, como bolas, aglomerados, cilindros, polvos y similares.

Debido a su extraordinariamente reducida permeabilidad a gas y vapor de agua, así como a su estabilidad mecánica, entre otras, frente a formación de grietas, y a la penetración a través de objetos afilados o romos, la masa de moldeo según la invención es especialmente apropiada para la obtención de materiales o piezas moldeadas para la cubierta de edificios. Con este fin se puede poner a disposición la misma en hojas continuas o placas. Además, la masa de moldeo es empleable, entre otras cosas, para hermetizados de chimeneas; como metacrilato de polimetilo modificado a tenacidad al impacto para la obtención de discos para la construcción de automóviles, o invernaderos e invernáculos, jardines cubiertos; o como poliestireno modificado a tenacidad al impacto para la obtención de piezas moldeadas mediante aplicaciones de extrusión, embutición profunda, moldeo por soplado o moldeo por inyección.

Se pueden unir fácilmente entre sí piezas moldeadas de la masa de moldeo según la invención correspondiendo sensiblemente la permeabilidad a gas y vapor de agua y las propiedades mecánicas del punto de costura a las de la masa de moldeo, si

- (i) se obtiene una mezcla endurecible a partir de un polímero de isobuteno definido anteriormente y un agente de reticulado definido anteriormente,
- (ii) se pone en contacto la mezcla con las superficies de piezas moldeadas a unir, y
- (iii) se deja endurecer la mezcla.

La mezcla endurecible contiene preferentemente un disolvente y/o diluyente reactivo, para ajustar una viscosidad apropiada para la aplicación más sencilla en grosor de capa más reducido. A tal efecto son apropiados hidrocarburos alifáticos, como hexano, pentano, isopentano, ciclohexano o metilciclohexano, hidrocarburos aromáticos, como benceno o tolueno o xileno, así como hidrocarburos halogenados, como diclorometano o dicloroetano, éteres, como tetrahidrofurano, dietiléter, y otros diluyentes, como por ejemplo oligómeros de isobuteno de bajo peso molecular, por ejemplo con un peso molecular promedio en número de 112 a 1000, o mezclas de los mismos. Antes de la aplicación se puede dejar reaccionar previamente la mezcla, pero no hasta endurecimiento completo.

Para el pegado disponer las piezas moldeadas, por ejemplo hojas, en sus bordes por impacto, o distanciadas entre sí, y llevar la mezcla endurecible a las superficies limitantes, o bien adyacentes, y/o la ranura entre las superficies. También se puede aplicar la mezcla endurecible sobre la superficie a unir de una pieza moldeada, por ejemplo la zona marginal de una hoja continua, y después poner en contacto la segunda pieza moldeada con la superficie tratada, por ejemplo se puede disponer en solapadura una segunda hoja continua en los bordes. El endurecimiento se efectúa en la mayor parte de los casos con suficiente rapidez ya a temperatura ambiente, pero también se puede aplicar temperatura elevada en caso deseado.

La invención se explica más detalladamente mediante las figuras adjuntas y los siguientes ejemplos (a continuación, poliisobuteno está abreviado como PIB algunas veces).

La figura 1 muestra el factor de pérdida ($\tan \delta$) en dependencia de la temperatura para retículos interpenetrantes con diferentes fracciones ponderales de fase de PIB/poliestireno.

La figura 2 muestra el módulo de almacenaje en dependencia de la temperatura para retículos interpenetrantes con diferentes fracciones ponderales de fase de PIB/poliestireno.

La figura 3 muestra el factor de pérdida ($\tan \delta$) y el módulo de almacenaje en dependencia de la temperatura para un retículo secuencial interpenetrante con una fracción ponderal de fase de PIB/poliestireno de 70/30.

La figura 4 muestra el factor de pérdida ($\tan \delta$) en dependencia de la temperatura para una lámina enteriza constituida por un retículo de PIB/poliestireno interpenetrante, una lámina con costura adhesiva, y un retículo de PIB enterizo.

La figura 5 muestra el módulo de almacenaje en dependencia de la temperatura para una lámina enteriza constituida por un retículo de PIB/poliestireno interpenetrante, una lámina con costura adhesiva, y un retículo de PIB enterizo.

Ejemplo 1

Se disolvió 1 g de α,ω -dihidroxipoliisobuteno (Mn 4200) en 1,1 ml de estireno y 120 μ l de divinilbenceno (11% en peso, referido a estireno). Se combinó la mezcla con 5 mg de peróxido de benzoilo (0,5% en peso, referido a estireno), 110 mg de Desmodur® N3300 (poliisocianato de Bayer con un promedio de 21,8 g de grupos isocianato/100 g de producto; 11% en peso, referido a poliisobuteno) y 28 μ l de dibutilestano dilaurato, y se mezcló a fondo. La mezcla se trasladó a un molde de colada que estaba constituido por dos placas de vidrio, que se mantenían separadas por un hermetizado de teflón con un grosor de 0,5 mm. El molde de colada se mantuvo unido con cámaras, y se ubicó en un horno con control de temperatura. La temperatura se mantuvo 6 h a 60°C, después 2 h a 80°C, y finalmente 2 h a 100°C. Se extrajo el molde de colada del horno, se dejó enfriar, y se desmoldeó la muestra.

ES 2 335 347 T3

Se obtuvo una lámina translúcida, flexible, con una temperatura de transición vítrea (T_g) de -71°C , o bien $+80^\circ\text{C}$, según determinación de DSC (como comparación, poliestireno puro con un 11% de divinilbenceno presenta una T_g de $+108^\circ\text{C}$, α,ω -dihidroxipoliisobuteno reticulado en ausencia de estireno presenta una T_g de -67°C). El retículo interpenetrante obtenido presenta una proporción ponderal de fase de PIB/poliestireno de aproximadamente 50/50.

Ejemplo 2

Se repitió el ejemplo 1, pero se seleccionaron las cantidades de modo que se obtuvo un retículo interpenetrante con una fracción ponderal de fase de PIB/poliestireno de 30/70. Se obtuvo una lámina translúcida flexible con temperaturas de transición vítrea de -65°C y $+90^\circ\text{C}$.

De este modo se pudieron obtener retículos interpenetrantes con proporciones ponderales de fase de PIB/poliestireno de 90/10 a 10/90.

Las propiedades mecánicas de diferentes retículos interpenetrantes se determinaron mediante análisis dinámico-mecánico. Los resultados se reúnen en la siguiente tabla y en las figuras 1 y 2. El módulo de almacenaje (E') y el módulo de pérdida (E'') caracterizan las cantidades de energía que se almacenan mediante comportamiento elástico, o bien se transforman en calor mediante procesos de fricción moleculares. El material se caracteriza por medio del factor de pérdida $\tan \delta$ ($= E''/E'$). Cuanto más elevado es $\tan \delta$, tanto más apto es el material para la amortiguación de oscilaciones. Se observa que el módulo de almacenaje aumenta con contenido en poliestireno creciente.

Ejemplo 3

Se mezclaron 2 g de α,ω -dihidroxipoliisobuteno (M_n 4200), 220 mg de Desmodur[®] N3300 y 56 μl de dibutilestano dilaurato, y se reticó a continuación 6 h a 60°C en un molde de colada de teflón. Tras el reticulado y desmoldeo se obtuvo una lámina elástica como el caucho. Esta lámina se sumergió 12 h en una disolución que contenía estireno, divinilbenceno (11% en peso, referido a estireno) y peróxido de benzoilo (0,5% en peso, referido a estireno). La lámina elástica como el caucho se devolvió al molde de colada y se endureció en el horno 2 h a 80°C , y después 2 h a 100°C . Se retiró el molde de colada del horno y se dejó enfriar. Se obtuvo una lámina translúcida flexible que contenía aproximadamente un 70% en peso de poliisobuteno.

Los resultados del análisis dinámico-mecánico se representan en la figura 3.

Ejemplo 4

Se obtuvo una disolución mezclándose 2 g de α,ω -dihidroxipoliisobuteno (M_n 4200), 220 mg de Desmodur[®] N3300 y 56 μl de dibutilestano dilaurato, y se absorbió en 1,1 g de diclorometano.

A partir de láminas que se habían obtenido como en el ejemplo 2 se cortaron bandas de 1 x 2 cm. Dos bandas se juntaron sobre una base de teflón con los lados estrechos, de modo que entre ellos quedó una distancia de aproximadamente 0,3 mm. La disolución obtenida anteriormente se distribuyó en la ranura entre las bandas y en una anchura de 0,3 cm respectivamente sobre la superficie colindante de las bandas. Se dejó reposar la disposición 12 h a temperatura ambiente. En los puntos de aplicación de la disolución, el grosor de las bandas era 0,22 mm mayor.

Los resultados del análisis dinámico-mecánico se representan en las figuras 4 y 5. Se puede identificar que la muestra pegada y la muestra entera presentan un comportamiento sensiblemente idéntico. En otro ensayo se introdujo la muestra pegada dos días en agua en ebullición, y después se extrajo en un extractor Soxhlet con diclorometano en ebullición. No se determinó una reducción de la resistencia mecánica o de la calidad de la unión por pegado.

Ejemplo 5

Se disolvió 1 g de α,ω -dihidroxipoliisobuteno (M_n 4200) en 1,1 ml de estireno bajo una atmósfera protectora de argón. Se combinó la mezcla con 5 mg de peróxido de benzoilo (0,5% en peso, referido a estireno), 110 mg de Desmodur[®] N3300 y 28 μl de dibutilestano dilaurato, y se mezcló a fondo. La mezcla se trasladó a un molde de colada que estaba constituido por dos placas de vidrio, que se mantenían separadas por un hermetizado de teflón con un grosor de 0,5 mm. El molde de colada se mantuvo unido con cámaras, y se ubicó en un horno con control de temperatura. La temperatura se mantuvo 6 h a 60°C , después 2 h a 80°C , y finalmente 2 h a 100°C . Se extrajo el molde de colada del horno, se dejó enfriar, y se desmoldeó la muestra. Se obtuvo una lámina blanca, flexible.

Ejemplo 6

De modo similar al del ejemplo 5 se obtuvieron retículos interpenetrantes con diferentes proporciones ponderales de fase de PIB/poliestireno.

ES 2 335 347 T3

Los resultados del análisis dinámico-mecánico se reúnen en la siguiente tabla.

Proporción ponderal de PIB/PS	Fracciones extraíbles [% en peso] ⁽¹⁾	Tg ₁ ⁽²⁾	Tg ₂ ⁽²⁾	Módulo de almacenaje E' (Mpa) ⁽³⁾
100/0	0	-31	-	0,8
50/50	22	-28	+122	2,1
40/60	26	-21	+127	12,2
20/80	44	-18	+123	50,8
⁽¹⁾ extracción Soxhlet de 48 horas en diclorometano				
⁽²⁾ se determinó Tg mediante análisis dinámico-mecánico en el máximo de tan δ				
⁽³⁾ a 25°C				

Ejemplo 7

Se obtuvo una mezcla como se describe en el ejemplo 1, y se cargó en una jeringa. Mediante embutición del émbolo se prensó una barra viscosa cohesiva con un diámetro de aproximadamente 0,8 mm, que se condujo a través de una zona de calefacción, en la que la temperatura entre entrada y salida de la barra varió de temperatura ambiente a 120°C, y de nuevo a temperatura ambiente. Tras el paso de la zona de calefacción en aproximadamente 5 min se obtuvo un material fibroso translúcido, flexible.

Ejemplo 8

Se disolvió 1 g de α,ω -dihidroxipoliisobuteno (Mn 4200) en 4 g de metacrilato de metilo (MMA) y 120 μ l de dimetacrilato de etilenglicol (3% en peso, referido a MMA) bajo una atmósfera protectora de argón. Se combinó la mezcla con 20 mg de peróxido de benzoilo (0,5% en peso, referido a MMA), 110 mg de Desmodur[®] N3300 (polisocianato de Bayer con una media de 21,8 g de grupos isocianato/100 g de producto; 11% en peso, referido a poliisobuteno) y 28 μ l de dibutilestano dilaurato, y se mezcló a fondo. La mezcla se trasladó a un molde de colada que estaba constituido por dos placas de vidrio, que se mantenían separadas por un hermetizado de teflón con un grosor de 0,5 mm. El molde de colada se mantuvo unido con cámaras, y se ubicó en un horno con control de temperatura. La temperatura se mantuvo 6 h a 60°C, después 1 h a 80°C. Se extrajo el molde de colada del horno, se dejó enfriar, y se desmoldeó la muestra.

De modo similar se obtuvieron retículos interpenetrantes con diferentes proporciones ponderales de fase de PIB/PMMA.

Los resultados del análisis dinámico-mecánico se reúnen en la siguiente tabla.

Proporción ponderal de PIB/PS	Tg ₁ ⁽²⁾	Tg ₂ ⁽²⁾	Módulo de almacenaje E' (Mpa) ⁽³⁾	Tan δ ⁽³⁾
100/0	-29,6		0,7	0,19
70/30	-27,7	156	3,9	0,22
60/40	-27,1	156	3,9	0,21
50/50	-27,9	154	16,3	0,18
40/60	-31,1	150	51,3	0,14
30/70	-32,4	154	117,4	0,11
20/80	-29,6	149	201,0	0,11
10/90	-44,0	101	644,3	0,11
0/100		125	2383,0	0,07
⁽¹⁾ se determinó Tg mediante análisis dinámico-mecánico en el máximo de tan δ				
⁽²⁾ a 25°C				
⁽³⁾ a 25°C				

ES 2 335 347 T3

Ejemplo 9

Se mezclaron 2 g de α,ω -dihidroxipoliisobuteno (Mn 4200), 220 mg de Desmodur[®] N3300 y 56 μ l de dibutilestano dilaurato, y se retículo a continuación 6 h a 60°C en un molde de colada de teflón. Tras el reticulado y desmoldeo se obtuvo una lámina elástica como el caucho. Esta lámina se sumergió 12 h en una disolución que contenía MMA, dimetacrilato de etilenglicol (3% en peso, referido a MMA), y peróxido de benzoilo (0,5% en peso, referido a MMA). La lámina elástica como el caucho se devolvió al molde de colada y se endureció en el horno 2 h a 80°C, y después 2 h a 100°C. Se retiró el molde de colada del horno y se dejó enfriar. Se obtuvo una lámina translúcida flexible que contenía aproximadamente un 30% en peso de PMMA y un 70% en peso de poliisobuteno.

En el análisis dinámico-mecánico se observaron tres transiciones a -22°C, +11°C y +135°C en las curvas de $\tan \delta$. Las transiciones a -22°C y +135°C se pueden asignar a los movimientos de las cadenas moleculares de PIB y PMMA. La transición a +11°C parece indicar la presencia de una nueva fase rica en PIB.

Ejemplo 10

Se disolvieron 0,4 g de α,ω -dihidroxipoliisobuteno (Mn 4200) en 1,6 ml de metacrilato de metilo (MMA) bajo una atmósfera protectora de argón. Se combinó la mezcla con 8 mg de peróxido de benzoilo (0,5% en peso, referido a MMA), 37 mg de Desmodur[®] N3300, 1,1 μ l de dibutilestano dilaurato y 300 μ l de tolueno, y se mezcló a fondo. La mezcla se trasladó a un molde de colada que estaba constituido por dos placas de vidrio, que se mantenían separadas por un hermetizado de teflón con un grosor de 0,5 mm. El molde de colada se mantuvo unido con cámaras, y se ubicó en un horno con control de temperatura. La temperatura se mantuvo 1 h a 60°C, después 1 h a 80°C. Se extrajo el molde de colada del horno, se dejó enfriar, y se desmoldeó la muestra. Se obtuvo una lámina translúcida flexible.

REIVINDICACIONES

1. Masa de moldeo que contiene una mezcla de polímeros interpenetrantes con una primera fase de un polímero de isobuteno reticulado, y una segunda fase de un polímero reforzante que comprende unidades de (met)acrilato y compuestos aromáticos vinílicos, comprendiendo la primera fase el producto de reacción de un polímero de isobuteno con un promedio de al menos 1,4 grupos funcionales en la molécula, y un agente reticulante con un promedio de al menos dos grupos funcionales en la molécula, que son complementarios funcionalmente a los grupos funcionales del polímero de isobuteno.

2. Masa de moldeo según la reivindicación 1, ascendiendo la proporción ponderal de la primera fase respecto a la segunda fase a 5 : 95 hasta 80 : 20.

3. Masa de moldeo según la reivindicación 1 o 2, comprendiendo el polímero de isobuteno al menos un 80% en peso de unidades de isobuteno.

4. Masa de moldeo según una de las reivindicaciones precedentes, estando dispuestos los grupos funcionales del polímero de isobuteno exclusivamente en los extremos moleculares del polímero de isobuteno.

5. Masa de moldeo según una de las reivindicaciones precedentes, presentando el polímero de isobuteno un peso molecular promedio en número de 500 a 50000 antes del reticulado.

6. Masa de moldeo según una de las reivindicaciones precedentes, presentando el agente de reticulado en promedio al menos 2,5 grupos funcionales.

7. Masa de moldeo según una de las reivindicaciones precedentes, siendo seleccionados los grupos funcionales del polímero de isobuteno y del agente reticulante por pares entre grupos hidroxilo/isocianato, o grupos con insaturación olefínica/grupos hidrosililo.

8. Masa de moldeo según una de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo el polímero reforzante unidades de estireno y/o metacrilato de metilo.

9. Masa de moldeo según una de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo el polímero reforzante unidades de un monómero reticulante.

10. Masa de moldeo según la reivindicación 8 o 9, con una proporción ponderal de la primera fase respecto a la segunda fase de 5 : 95 a 25 : 75 para empleo como poliestireno o metacrilato de polimetilo modificado a tenacidad al impacto.

11. Procedimiento para la obtención de una masa de moldeo según la reivindicación 1, en el que

- (i) se polimeriza a través de radicales los monómeros que constituyen el polímero reforzante, en presencia de la primera fase, o
- (ii) se mezcla el polímero de isobuteno, el agente reticulante y los monómeros que constituyen el polímero reforzante, y se inicia simultánea o sucesivamente la reacción entre el polímero de isobuteno y el agente reticulante, y la polimerización a través de radicales de los monómeros.

12. Empleo de la masa de moldeo según la reivindicación 1 para la obtención de materiales o piezas moldeadas para la cubierta de edificios.

13. Procedimiento para la unión de al menos dos piezas moldeadas a partir de una masa de moldeo según la reivindicación 1, en el que

- (i) se obtiene una mezcla endurecible a partir de un polímero de isobuteno definido en la reivindicación 1 y un agente de reticulado definido en la reivindicación 1,
- (ii) se pone en contacto la mezcla con las superficies de piezas moldeadas a unir, y
- (iii) se deja endurecer la mezcla.

Fig. 1

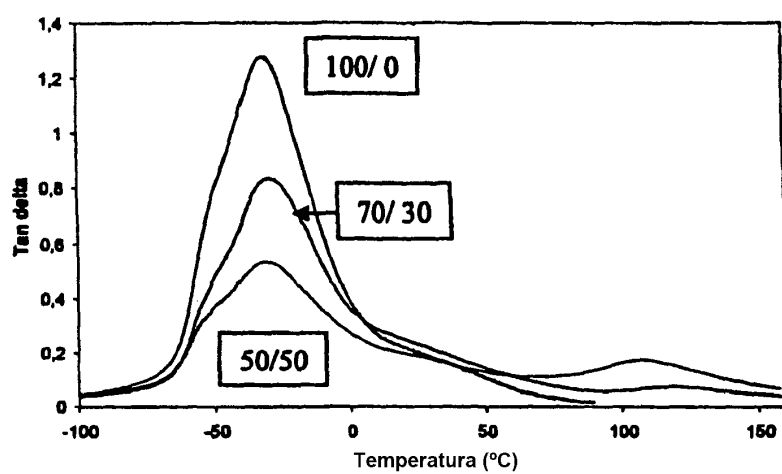


Fig. 2

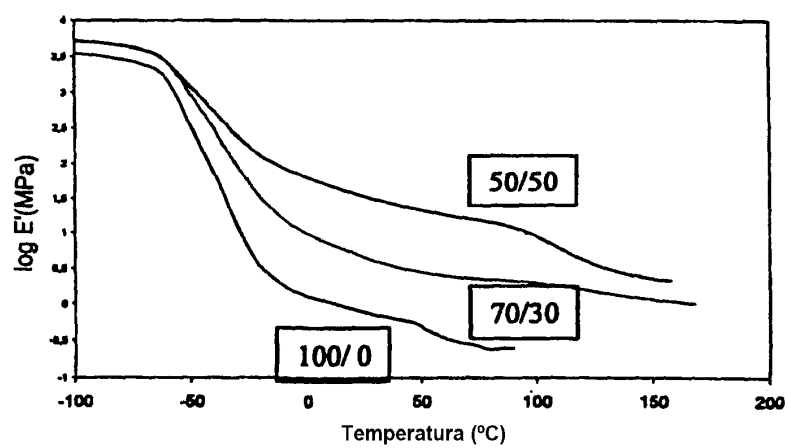


Fig. 3.

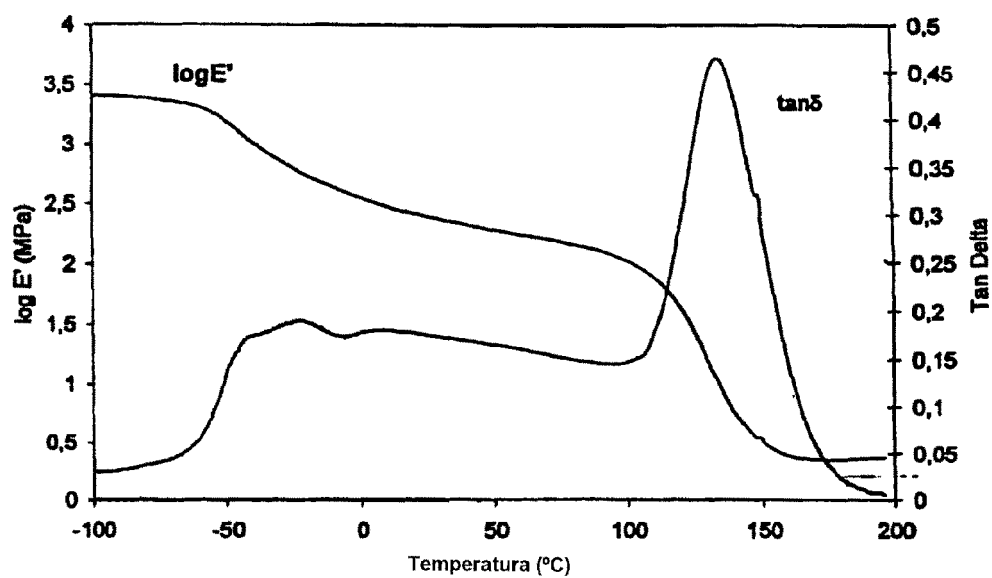


Fig. 4

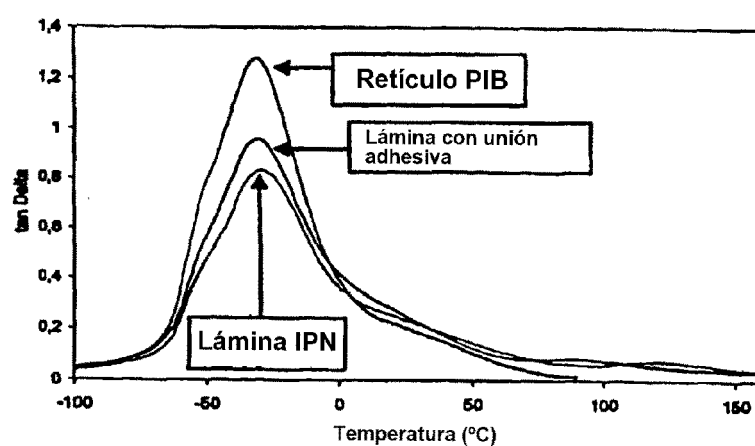


Fig. 5

