

257706



257706

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE COMPOSICIONES VULCANIZABLES", a favor de las firmas italianas PIRELLI Societa per Azioni y MONTECATINI, Societa General per l'Industria Mineraria e Chimica, ambas domiciliadas en MILAN (Italia), Piazza Duca d'Aosta, 3 y via F. Turati, 18 respectivamente.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a perfeccionamientos en la obtención de composiciones vulcanizables que contienen copolímeros lineales substancialmente amorfos de etileno con alfa-olefinas, en particular con buteno y propileno.

5. Los elastómeros que contienen copolímeros de etileno con alfa-olefinas, en particular los copolímeros de etileno-propileno y etileno-buteno, poseen propiedades muy favorables para diversos usos, a saber, excelente resistencia a la abrasión y al envejecimiento por el calor y el ozono. Además de estas propiedades fundamentales, poseen una serie de ventajas adicionales
- 10.



257706

por el hecho de que son sumamente permeables a los gases, resisten eficazmente a la luz y a los agentes atmosféricos, son de color claro y baratos, por cuanto las materias primas necesarias para su fabricación se hallan fácilmente.

5. Sin embargo, estos copolímeros tienen poca capacidad adhesiva e incluso en mezclas con cargas de relleno tienden, cuando se les calienta, a formar migas, en lugar de volverse pastosos, sobre todo cuando se emplean copolímeros de peso molecular elevado. Los inconvenientes reseñados impiden la aglomeración del elastómero consigo mismo o con otros materiales y también dificultan la dispersión de las cargas y la extrusión.

10. Cuando los copolímeros son de peso molecular muy elevado, la gran viscosidad que es consecuencia de ello (80-100 Mooney y más) dificulta su elaboración en las máquinas convencionales para tratar el caucho natural.

15. Mezclando una mezcla base de copolímero de etileno-propileno, ya sea en mezcla con cargas minerales (tales como el caolín, el carbonato cálcico, el talco y el óxido de zinc) o cargas orgánicas (negro de humo) o no, con plastificantes tales como parafina macro o microcristalina, se obtienen ventajas apreciables, no obstante, las cantidades que se necesitan de tales aditivos son tan elevadas (10-20% del polímero por lo menos) que se afectan definitivamente algunas de las propiedades de los productos finales. Diluyendo el polímero, como se ha propuesto con otros cauchos naturales o sintéticos, posiblemente con una ulterior adición de parafina, pueden mejorarse ciertas propiedades, pero las cantidades de caucho necesarias para este fin son generalmente muy elevadas, de manera que se echan a perder ciertas propiedades inherentes al copolímero de etileno-propileno.
- 20.
- 25.
- 30.



257706

A modo de ejemplo, una mezcla 50/50 con caucho natural afecta perniciosamente, de manera notoria, la resistencia al ozono y la resistencia al envejecimiento térmico, aumenta la tendencia a la absorción de humedad y eleva el coste del producto final.

5.

Un objeto primordial de este invento es obviar parcialmente o del todo estos inconvenientes.

El invento proporciona una composición vulcanizable que comprende un copolímero lineal, substancialmente amorfo, de etileno y una alfa-olefina, y un polímero de bajo peso molecular, covulcanizable con el mencionado copolímero y que tiene una viscosidad entre 500 y 30, 000 poises a temperatura de 20°C.

10.

Se ha descubierto, por ejemplo, que mezclan 100 partes de copolímero de etileno-propileno con 2 a 40 partes de un polímero covulcanizable de peso molecular bajo, pueden obtenerse artículos moldeados en forma perfectamente compacta, extruídos o calandrados, incluso con maquinaria que no difiere apreciablemente de la maquinaria convencional para elaborar los cauchos naturales y sintéticos.

15.

20.

Debe entenderse, desde luego, que el invento no abarca composiciones que comprendan polímeros bajos, tales como el caucho de butilo líquido o poliisobutilenos, que no se covulcanicen o que se despolimericen por acción de iniciadores radicales, tales como peróxidos, que conducen a la formación de ligaduras cruzadas en el copolímero de etileno con alfa-olefinas.

25.

Se ha descubierto que son excelentes para el uso los siguientes polímeros de peso molecular bajo:

30.

1) caucho natural despolimerizado, líquido



257706

- 2) copolímeros líquidos de butadieno-estireno
- 3) polímeros de butadieno, en particular los obtenidos empleando catalizadores sódicos, o polímeros de bajo peso molecular que tengan una estructura substancialmente cis-1,4 obtenida empleando catalizadores organometálicos solubles.

5. El invento proporciona además composiciones covulcanizables de copolímeros lineales, substancialmente amorfos, de etileno-propileno con los polímeros antes mencionados, que contienen adicionalmente otros polímeros covulcanizables de peso molecular superior, y composiciones semejantes que contienen copolímeros de etileno con otras alfa-olefinas, en particular copolímeros de etileno-buteno.

10. El ejemplo que se da a continuación tiene por objeto ilustrar este invento.

E J E M P L O

15. En una mezcladora Banbury se preparan a temperatura no superior a 120°C las mezclas siguientes y en el curso de 15 minutos se obtienen un mezclado perfecto y una dispersión satisfactoria de las cargas.

20. En una etapa ulterior se agregan, en una mezcladora de rodillo y después de refrigerar la masa, peróxido y azufre

	1	2	3	4
Copolímero de etileno-propileno o etileno-buteno que contiene aproximadamente 50% en moles de etileno a una viscosidad Mooney ML de 87 a 212°F (100°C)	100	100	100	100
Caolin calcinado	100	100	-	-
Negro de humo FEF	-	-	35	35
Litargirio	1,5	1,5	1,5	1,5



257706

Peróxido di-butílico terciario clorado	4,0	4,0	4,0	4,0
Azufre	0,45	0,45	0,45	0,45
Polibutadieno sódico (viscosidad 500 poises a 20°C)	-	20	-	20

Las viscosidades determinadas en el producto bruto son las siguientes:

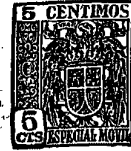
Viscosidad Mooney ML a 212°F (100°C) 121 45 114 37

5. A continuación se vulcaniza la masa en forma de placa en una prensa, calentando a 153°C durante 45 minutos.

Las propiedades mecánicas del vulcanizado resultan ser las siguientes:

	1	2	3	4
Resistencia ténsil ASTM Nº D412-51T kg/mm <sup>2</sup>	0,580	0,540	1,000	1,000
Alargamiento %	330	350	340	310
Resistencia al ozono (ASTM D470-54 T sección 43, O <sub>3</sub> concentrado 0,25/0,3%)	pasable	pasable	pasable	pasable
Deformación permanente ASTM %	5	7	3	4

10. El efecto plastificante de los polímeros covulcanizables de peso molecular bajo está expuesto en la tabla que sigue, la cual indica la variación en viscosidad Mooney como función de la proporción de polibutadieno sódico agregado al copolímero de etileno-propileno o etileno-buteno mencionado antes, en ausencia de otros ingredientes:



257706  
257706

	Partes por 100 partes de copolímero				
Polibutadieno sódico	0	2,5	5	10	20
viscosidad Mooney ML a 212°F (100°C)	88	67	26	20	15

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que sifieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba, Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

5.

= . =

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 7227/59 del 29 de Abril de 1959:

10.

1. Perfeccionamientos en la obtención de composiciones vulcanizables, que comprende, un copolímero lineal, sustancialmente amorfo, de etileno y una alfa-olefina, y un polímero de bajo peso molecular, covulcanizable con dicho copolímero y que tiene una viscosidad entre 500 y 30,000 poises a temperatura de 20°C.

15.

2. Perfeccionamientos en conformidad con la reivindicación 1, en el cual el copolímero es un copolímero de eti-



leno-propileno. o etileno-buteno **257706**

3. Perfeccionamientos en conformidad con la reivindicación 1 o 2, que comprende además otro copolímero covulcanizable dotado de un peso molecular superior al del polímero covulcanizable mencionado.
- 5.
4. Perfeccionamientos en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual el polímero covulcanizable se halla presente en cantidad de 2 a 40 partes por cada 100 partes en peso de copolímero de etileno con una alfa-olefina.
- 10.
5. Perfeccionamientos en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual el polímero covulcanizable es caucho natural despolimerizado, un copolímero de butadieno-estireno, un polibutadieno o una mezcla de dos o más de estos cuerpos.
- 15.
6. Perfeccionamientos en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la cual el polímero covulcanizables es un polibutadieno sódico.
7. Perfeccionamientos en la obtención de composiciones vulcanizables.
- 20.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de siete hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 de Abril de 1960.

PIRELLI SOCIETA PER AZIONI

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA  
E CHIMICA.

p. a.

*[Handwritten signature]*