

Cas S.77 + S.84



31 03 19

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR VULCANIZADOS DOTADOS DE ALTAS CARACTERISTICAS MECANICAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILANO (Italia), Largo G. Donegani 1-2.

- . -
MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a mezclas de poli-alfa-olefina "amorfa" y polímeros elastoméricos de etileno con alfa-olefinas y posiblemente con un polieno cíclico o acíclico; más particularmente, se refiere a mezclas de polipropileno "amorfo" con
5. copolímeros amorfos y saturados de etileno y propileno o con terpolímeros de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 o dicitlopentadieno y a los vulcanizados que de ellas se obtienen.

310309



5. Bien conocidos en la práctica son los productos sintéticos elastoméricos constituidos por copolímeros de etileno/alfa-olefina, y particularmente copolímeros de etileno con propileno o buteno-1, que se obtienen con ayuda de sistemas catalíticos apropiados, a base de compuestos de metales de transición y compuestos organometálicos; dichos copolímeros, caracterizados por una estructura que es completamente amorfa y carece de insaturaciones y grupos sustituyentes de tipo polar, se obtienen normalmente, en ausencia de agentes apropiados para regular el grado de polimerización, en forma de productos de peso molecular elevado.

15. Los copolímeros y terpolímeros de peso molecular elevado, o sea los polímeros con alta viscosidad Mooney, aunque imparten buenas características mecánicas a los vulcanizados respectivos, presentan el inconveniente de que sólo se elaboran, extruyen o hilan con dificultad.

20. En estos casos es necesaria la reducción de la viscosidad del polímero, ya sea en la fase de polimerización, mediante el uso de agentes reguladores apropiados, como hidrógeno y dietilo de zinc, que conducen a la obtención de una amplia gama de pesos moleculares, ya sea más tarde, con ayuda de agentes extensores que vuelven más trabajable el material elastomérico sin mermar las características mecánicas de los vulca-



310309

5. nizados. La dilución de los polímeros con productos de bajo coste y peso molecular bajo que no se opongan a los agentes de curado y que no afecten a las características de los vulcanizados parece de una parte deseable para obtener la deseada reducción de la viscosidad, y de otra parte proporciona también considerables ventajas económicas, que desembocan en una apreciable disminución del coste de las mezclas.

10. Los diluentes de tipo convencional para plásticos del tipo del cloruro de polivinilo, tales como los ésteres fosfóricos, los ésteres ftálicos y los ésteres del ácido benzoico, no han demostrado ser aptos para los fines de este invento, a causa del carácter apolar del copolímero olefínico, que lo hace difícilmente compatible con los productos polares de este tipo.

15. En lugar de ellos, para preparar mezclas elaborables a base de copolímeros o de terpolímeros han hallado amplia aceptación en la práctica ciertos agentes extensores constituidos por aceites minerales, en particular aceites parafínicos muy refinados, los cuales, sin embargo, a causa de su naturaleza y del manejo que implica su preparación resultan relativamente caros. Los aceites minerales aromáticos, aunque son más económicos por poderse obtener como productos secundarios de la industria petroquímica, pueden utilizarse en las mezclas de terpolímeros; en cambio ellos no pueden utilizarse, por lo menos en grandes cantidades, con los copolímeros porque se oponen a los agentes peroxídicos.

20.

= 4 3 1 0 3 0 9



Objeto del invento que aquí se expone es una composición vulcanizable a base de copolímeros de etileno/alfa-olefina o de terpolímeros de etileno/alfa-olefina/polieno cíclico o acíclico, en la que se emplea, como agente de extensión, un compuesto que, además de ser particularmente apto, manifiesta ciertas ventajas sobre los compuestos utilizados hasta la fecha.

Ahora hemos descubierto, y este es el objeto del invento que aquí se expone, que los copolímeros y terpolímeros olefinicos y más particularmente los copolímeros de etileno con propileno o buteno-1 y los terpolímeros de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 o diciticlopentadieno pueden diluirse con gran cantidad de polipropileno "amorfo", obteniéndose así mezclas e hilarse con más facilidad y que se vulcanizan normalmente con agentes de curado para los copolímeros y los terpolímeros, dando vulcanizados que poseen características mecánicas satisfactorias.

Hemos descubierto, en efecto, que el polipropileno "amorfo" utilizado para los fines de este invento es, a causa de su estructura, más compatible con el polímero y el terpolímero que los otros agentes diluentes de la práctica, incluidos los aceites parafínicos; además, es muy económico, porque se le considera producto de desecho. Este invento se refiere por lo tanto a una composición vulcanizable a base de copolímeros de etileno/alfa-olefina o de terpolímeros de etileno/alfa-olefina/polieno, que contiene un relleno de refuerzo, agentes de curado, posiblemente un antioxidante, y como agente extensor para el copolímero, de

310309



= 5 =

1 a 90 partes en peso, y preferentemente de 10 a 70 partes en peso, de polipropileno "amorfo" por 100 partes de copolímero.

- Una de las ventajas que proporciona este invento consiste en que, con el uso del polipropileno "amorfo" como diluyente del copolímero de etileno/propileno o etileno/buteno-1 y los terpolímeros de etileno/propileno/dieno, los vulcanizados manifiestan características mecánicas superiores, para diversos parámetros, a las de los vulcanizados obtenidos con cantidades correspondientes del aceite empleado normalmente en la extensión del copolímero. En otras palabras, es posible diluir el copolímero o terpolímero olefínico con mayores cantidades de polipropileno, para producir vulcanizados que tienen las mismas características que los obtenidos con cantidades menores de aceite; lo cual hace que el procedimiento resulte doblemente ventajoso.
5. Otra ventaja reside en que los vulcanizados obtenidos de esas mezclas, aunque contienen grandes cantidades de polipropileno "amorfo", conservan características de resistencia térmica, resistencia a la oxidación y resistencia al envejecimiento que son más que satisfactorias y sólo ligeramente inferiores a las que manifiesta el copolímero no extendido.
10. Otra ventaja reside en que los vulcanizados obtenidos de esas mezclas, aunque contienen grandes cantidades de polipropileno "amorfo", conservan características de resistencia térmica, resistencia a la oxidación y resistencia al envejecimiento que son más que satisfactorias y sólo ligeramente inferiores a las que manifiesta el copolímero no extendido.
15. Otra ventaja reside en que los vulcanizados obtenidos de esas mezclas, aunque contienen grandes cantidades de polipropileno "amorfo", conservan características de resistencia térmica, resistencia a la oxidación y resistencia al envejecimiento que son más que satisfactorias y sólo ligeramente inferiores a las que manifiesta el copolímero no extendido.
20. Otra ventaja reside en que los vulcanizados obtenidos de esas mezclas, aunque contienen grandes cantidades de polipropileno "amorfo", conservan características de resistencia térmica, resistencia a la oxidación y resistencia al envejecimiento que son más que satisfactorias y sólo ligeramente inferiores a las que manifiesta el copolímero no extendido.

El copolímero de etileno/propileno o etileno/buteno-1 empleado para los fines de este invento contiene de 20 a 80% en moles de etileno, tiene una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C que va de 30 a 130, y preferiblemente de 60 a 90, y se

310309

= 6 =



5. obtiene según procedimientos conocidos en la práctica, mediante copolimerización de los monómeros en presencia de sistemas catalíticos constituidos por un compuesto alquílico de un metal de los grupos I, II y III y un compuesto, soluble en los hidrocarburos, de un metal de transición. Se obtienen resultados particularmente buenos con sistemas catalíticos constituidos por VCl_4 , $VOCl_3$ o VAc_3 (Ac = acetilacetona) con trialkilos de aluminio o haluros de alquil-aluminio, a temperaturas entre $-100^{\circ}C$ y $+100^{\circ}C$.

10. Por polipropileno "amorfo", como aquí se emplea, se significa el producto comercial obtenido como producto secundario en la fabricación de polipropileno isotáctico. Se le obtiene, después de separar la fracción de polímero isotáctico, recuperando la fracción polipropilénica que queda en solución en los disolventes de la polimerización. Este polipropileno
15. "amorfo" contiene un poco de polímero isotáctico insoluble en heptano hirviente.

20. En los ejemplos que siguen, se usa un producto comercial cuyo índice de isotacticidad va de 2 a 10%. Más precisamente, el polipropileno "amorfo" utilizable para los fines de este invento tienen características comprendidas dentro de las cifras que se indican a continuación:

310309

= 7 =



- Viscosidad específica (en tetralina a 135°C)	0,2 - 0,5
- Peso molecular	14,000 - 48,000
- Cristalinidad a los rayos X (%)	10 - 17
5. - Peso específico (en kg/l)	0,870
- Cenizas (%)	0,2 - 0,46
- Punto de reblandecimiento (en °C)	154 - 162
- Índice de isotacticidad (%)	2 - 10
- Materia volátil (%)	2 - 7

10. La cantidad de relleno de refuerzo empleado en la mezcla abarca del 10 al 200%, y preferentemente del 30 al 150%, respecto al polímero.

15. El peróxido orgánico se emplea en la mezcla copolimérica en cantidades entre 0,1 y 10 partes en peso por 100 partes de copolímero, y el aceptor de radicales libres en cantidad inferior a la mitad de la cantidad en peso del peróxido utilizado.



= 8 =

Como aceptores de radicales libres pueden utilizarse el azufre, los compuestos quinónicos, el furfural y sus derivados.

La vulcanización se efectúa a temperaturas que abarcan de 110°C a 220°C, y preferentemente de 140 a 180°C.

5. Los terpolímeros utilizados en el procedimiento de acuerdo con este invento son terpolímeros que contienen de 20 a 80% en moles de etileno y de 0,1 a 18% en moles de polieno con ligaduras dobles sin conjugar.

10. Son: el ciclooctadieno-1,5, el dicitlopentadieno, el ciclododecatrieno-1,5,9, el ciclododecadieno-1,7, el cicloheptadieno-1,4, el ciclohexadieno-1,4, el normornadieno, el metilennorborneno, el dimetil-tetrahidroindeno, el 6-metilheptadieno-1,5, el hexadieno-1,4, etc.

15. El porcentaje restante está constituido por la alfa-olefina, preferentemente propileno o buteno-1.

El peso molecular de dichos terpolímeros es superior a 20,000 y abarca por lo general de 50,000 a 800,000, y preferentemente de 60,000 a 500,000.

20. En la vulcanización de los terpolímeros se emplea el azufre en cantidades de 0,75 a 2,5 partes, y preferentemente

310309



= 9 =

2 partes, en peso, por 100 partes de terpolímero; mientras que los aceleradores se emplean en proporciones menores:

5. En lugar de azufre y de aceleradores pueden utilizarse un peróxido orgánico y un aceptor de radicales libres como en la mezcla del copolímero.

10. En concepto de aceleradores pueden usarse el disulfuro de tetrametiltiuramo, el ditiocarbamato dietílico de zinc, el disulfuro de dipentametiltiuramo, el 2-mercaptobenzotiazol, el disulfuro de dibenzotiazol y la difenilguanidina.

15. Cuando se vulcanice con azufre y aceleradores, se utiliza un poco menos de polipropileno "amorfo", hasta 80%.

La vulcanización se efectúa calentando las mezclas a temperaturas que abarcan de 110 a 220°C, y preferentemente de 140 a 180°C.

Los ejemplos que siguen se proponen ilustrar el invento en detalle, sin limitar su alcance.

EJEMPLO 1.

20. Se preparan mezclas aptas para artículos moldeados diluyendo un copolímero de etileno/propileno en una mezcladora de rodillos convencional, con diversas cantidades de polipropileno

310309



= 10 =

"amorfo", dotado de las características antes mencionadas, y añadiendo sucesivamente rellenos negros, antioxidantes y agentes de curado.

La composición de las mezclas resultantes es como sigue:

5.	Copolímero de etileno/propileno (55% de etileno, en moles)		
	ML (1 + 4) a 100°C = 80	(variable)] 100 partes en peso
	Polipropileno "amorfo" (+)	(variable)	
	Negro de humo HAF	50 "	
10.	2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada	0,5 "	"
	Oxido de zinc	5 "	"
	Azufre	0,45 "	"
	alfa, alfa'-bis-(tercibutil-peroxi)-diisopropilbenceno	2,5 "	"
<hr/>			
15.	(+) Polipropileno "amorfo" (características):		
	Cristalinidad a los rayos X	= 10%	
	Densidad	= 0,885	
	Viscosidad	= 0,4	
	Cenizas	= 0,37%	
20.	Isotacticidad	= 9,7%	

310309



= 11 =

Vulcanización en una prensa: 40 minutos a 165°C.

En la tabla I que sigue se indican las características mecánicas de los vulcanizados obtenidos con mezclas que contienen un copolímero de etileno/propileno y polipropileno "amorfo", según las diversas proporciones entre los componentes.

5.

T A B L A 1

Características mecánicas	Unidades	Proporción de copolímero de etileno/propileno a polipropileno "amorfo"				
		100/0	90/10	70/30	50/50	30/70
Resistencia a la tracción	kg/cm ²	175	173	153	124	100
Alargamiento en la rotura	%	270	440	400	400	400
Módulo elástico a 300%	kg/cm ²	-	96	90	88	83
Módulo elástico a 100%	"	32	18	18	18	18
Resistencia al desgarro	"	29	41	42	45	54
Dureza Shore A		69	64	64	68	73
Deformación residual a 200%	%	3,5	5,5	8	13	24
Deformación residual a 100%	%	1,5	5	5	12,5	12

10.

15.

EJEMPLO 2.

Se preparan mezclas aptas para artículos extruados, diluyendo un copolímero de etileno/propileno, en una mezcladora de rodillos, con diversas cantidades de polipropileno,

5. "amorfo" y añadiendo sucesivamente rellenos negros, antioxidantes y agentes de curado.

La composición de la mezcla resultante es como sigue:

Copolímero de etileno/propileno (55% de etileno, en moles)

10.	ML (1+4) a 100°C = 80	variable	} 100 partes en peso
	Polipropileno "amorfo"	variable	
	Negro de humo FEF		70 " "
	2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada		0,5 " "
15.	Oxido de zinc		5 " "
	Azufre		0,45 " "
	alfa,alfa'-bis-(tercibutil-peroxi)-diisopropilbenceno		2,5 " "
20.	Vulcanización en una prensa: 40 minutos a 165°C.		

310309



= 13 =

En la tabla 2 que sigue figuran las características mecánicas de los vulcanizados obtenidos a base de mezclas que contienen copolímero de etileno/propileno y polipropileno "amorfo" en diversas proporciones.

T A B L A 2

5.	Características mecánicas	Unidades	Proporción entre el copolímero de etileno/propileno y el poli propileno "amorfo"					
			100/0	90/10	70/30	30/50	30/70	100
10.	Resistencia a la tracción	kg/cm ²	160	160	150	135	90	50
	Alargamiento en la rotura	%	220	250	275	325	370	420
	Módulo de elasticidad a 100°C	kg/cm ²	55	38	36	40	40	33
	Resistencia al desgarro	"	39	44	52	55	52	42
	Dureza Shore A		76	76	76	76	76	78
15.	Deformación residual a 100%	%	2	3	4	5	9	23
	Indice de la capacidad de extrusión a 100% (Boquilla Garvey)		12	14	15	16	16	16



= 14 =

5. En las mismas condiciones, se efectuaron pruebas de vulcanización con mezclas a base de 100% de polipropileno "amorfo", y se obtuvieron productos que estaban insuficientemente vulcanizados, no eran homogéneos y mostraban tales vesículas que resultaban impropios para las pruebas de evaluación de las características mecánicas.

EJEMPLO 3.

10. En mezcladoras, de rodillos normales, se preparan mezclas aptas para artículos extruídos, que contienen 50 partes de polipropileno "amorfo" y 50 partes de copolímero de etileno/propileno con diversa viscosidad Mooney, después de añadir a la mezcla copolimérica rellenos de negro de humo, antioxidantes y agentes de curado.

La composición de las mezclas resultantes es la siguiente:

15. Copolímero de etileno/propileno (55% de etileno, en moles)
- | | |
|--|-------------------|
| ML (1+4) a 100°C = variable | 50 partes en peso |
| Polipropileno "amorfo" | 50 " " |
| Negro de humo FEF | 70 " " |
| 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada | 0,5 " " |
| 20. Oxido de zinc | 5 " " |

310309

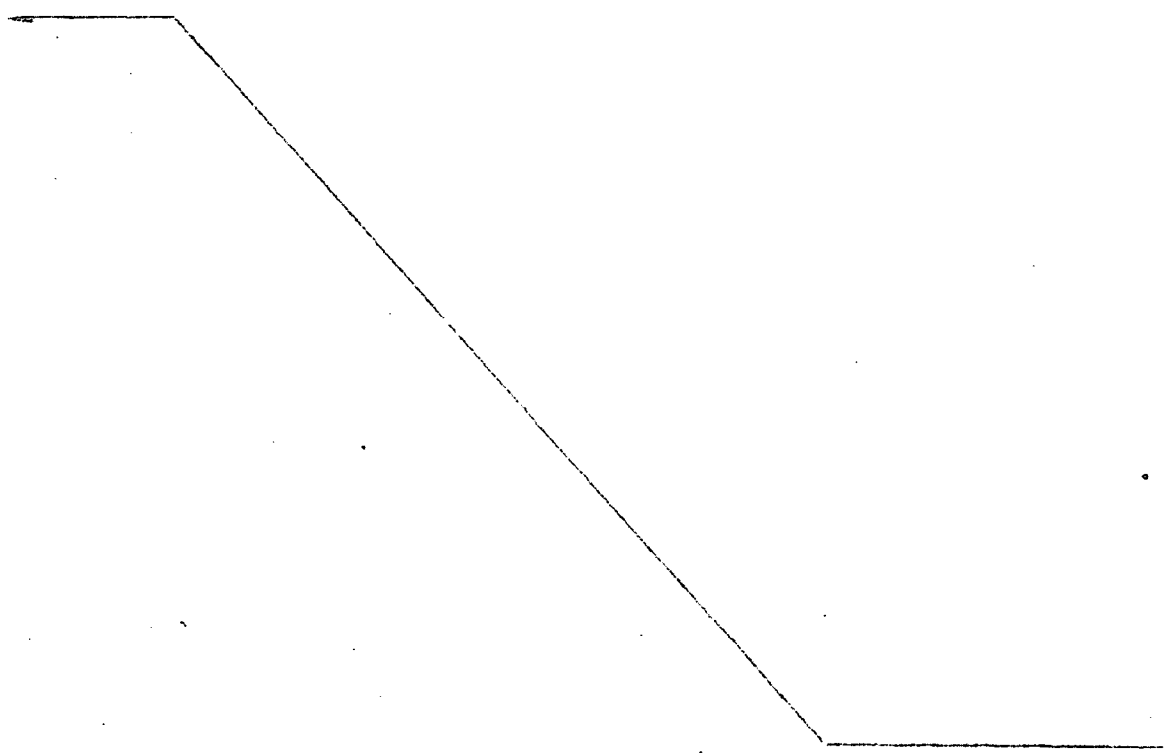


= 15 =

Azufre	0,45 partes en peso
alfa, alfa'-bis-(tercibutil- peroxi)-diisopropilbenceno	2,5 " "

5. Vulcanización en autoclave: 40 minutos a 6,5 atmósferas de presión.

La influencia de la viscosidad Mooney del copolímero de etileno/propileno en las características mecánicas del vulcanizado que contienen 50 partes de copolímero y 50 partes de polipropileno "amorfo" se expone en la Tabla 3 que sigue.



310309



= 16 =

T A B L A 3

Características mecánicas	Unidades	Plasticidad Mooney del copolimero de etileno propileno		
		ML(1+4) 100°C= = 35	ML(1+4) 100°C= = 80	ML(1+4) 100°C= = 95
Resistencia a la tracción	Kg/cm ²	110	130	134
Alargamiento en la rotura	%	290	290	275
Módulo de elasticidad a 100%	Kg/cm ²	40	42	43
Resistencia al desgarro	"	42	52	49
Dureza Shore A		74	75	73
Deformación residual a 200%	%	17	13,5	14
Indice de la capacidad de extrusión a 100°C (Boquilla Garvey)		16	16	15,5

5,

10.

15

310309



= 17 =

EJEMPLO 4

En mezcladoras de rodillos de las convencionales en la práctica, se preparan dos tipos de mezclas, a base de copolímeros de etileno/propileno diluidos respectivamente con cantidades variables de aceite parafínico y de polipropileno "amorfo"

La composición de las mezclas es la siguiente:

	I - Copolímero de etileno/propileno (55% de etileno, en moles) ML (1+) a 100°C = 80	variable	} 100 partes en peso
10.	Polipropileno "amorfo"	variable	
	Negro de humo HAF	50	" " "
	2,2,4-trimetil-1,2,-dihidro-quinolina polimerizada	0,5	" " "
15.	Oxido de zinc	5	" " "
	Azufre	0,45	" " "
	Alfa, alfa'-bis-(tercibutilperoxi)-diisopropilbenceno	2,5	" " "
20.	Vulcanización en una prensa: 40 minutos a 165°C.		



= 18 =

	II - Copolímero de etileno/ propileno (55% de etileno, en moles) ML (1+4) a 100°C = 80	variable	} 100 partes en peso	
5.	Aceite parafínico FL 65 (+)	variable		
	Negronde humo HAF		50	" " "
	Azufre		0,45	" " "
10.	Oxido de dicumilo		4	" " "

Vulcanización en una prensa: 40 minutos a 165° C

La influencia ejercida por cantidades variables de aceites parafínicos o polipropileno "amorfo" sobre las características mecánicas de los vulcanizados obtenidos con viscosidad Mooney elevada y de los ingredientes antes mencionados, usados como diluentes, se muestra en la Tabla 4.

15.	(+) Aceite FL 65 (características): $d_{15^\circ} = 0,86$
	Viscosidad a 98,9°C = cSt 4
20.	Constante de viscosidad por gravedad = 0,80

310309



= 19 =

T A B L A 4

Características mecánicas	Unidades	Proporción entre el copolímero de etileno/propileno y el aceite parafínico					Proporción entre el copolímero de etileno/propileno y el polipropileno "amorfo"			
		75/25	70/30	65/35	60/40	55/45	90/10	70/30	50/50	30/70
Resistencia a la tracción	kg/cm ²	150	140	120	110	90	174	154	124	101
Alargamiento en la rotura	%	500	560	630	675	740	445	435	440	405
Módulo de elasticidad a 300%	Kg/cm ²	70	60	45	36	25	95	90	88	85
Deformación residual a 200%	%	6	7,5	9	11	13,5	6	8	13	21

310309



= 20 =

E J E M P L O 5

5. Siguiendo procedimientos conocidos en la práctica, se preparan probetas para someterlas a prueba de envejecimiento para vulcanizados obtenidos de mezclas a base de un copolímero de etileno/propileno y polipropileno "amorfo" como diluyente, que contienen diversas cantidades de ambos ingredientes.

Las mezclas tienen la composición siguiente:

10.	Copolímero de etileno/ propileno (55% de etileno, en moles) ML (1+4) a 100°C = 80	variable	} 100 partes en peso			
	Polipropileno "amorfo"	variable				
	Negro de hmo HAF			50	"	"
15.	2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada			0,5	"	"
	Oxido de zinc			5	"	"
	Azufre			0,45	"	"
20.	Alfa, alfa'-bis-(tercibutilperoxi)-diisopropilbenceno (al 40%)			6,25	"	"

Vulcanización en una prensa: 40 minutos a 165°C

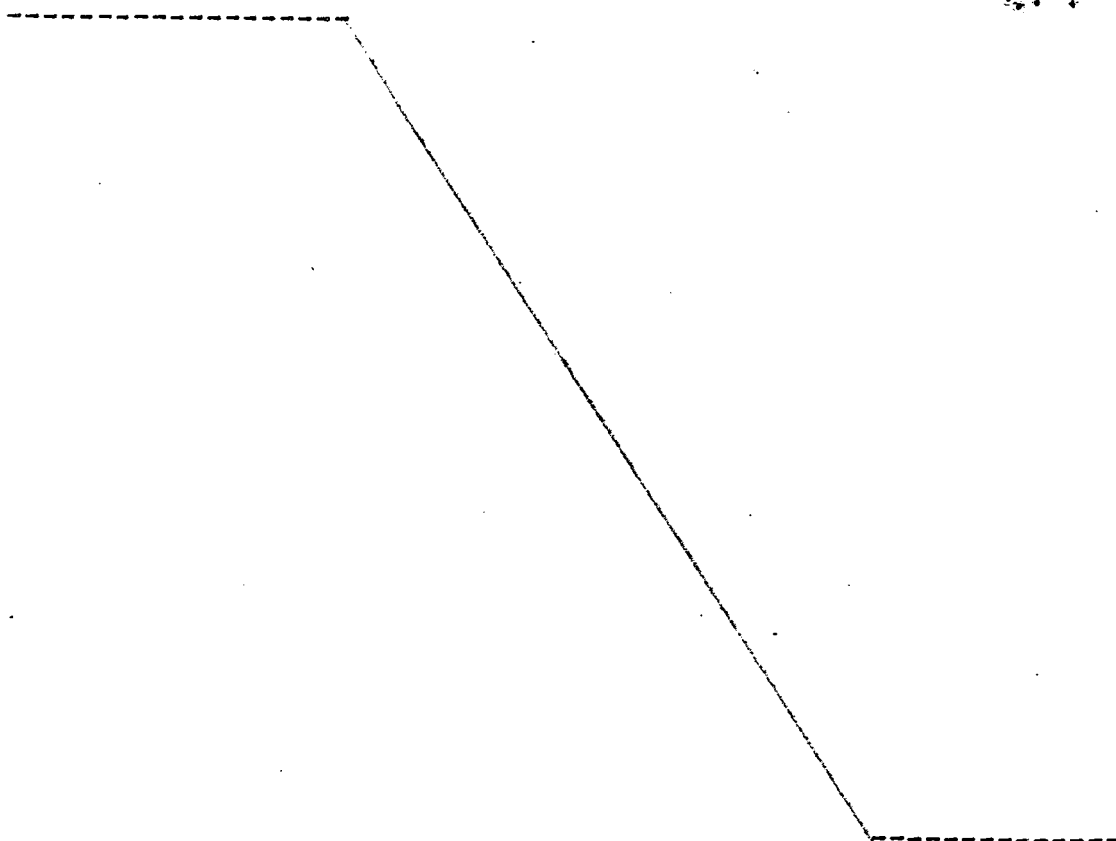
Se depositan las probetas en una estufa con circula-

310309

= 21 =

ción de aire, a temperaturas del orden de unos 150°C, y se procede, a intervalos sucesivos y regulares, a la determinación de las características mecánicas.

5. La Tabla 5 que sigue muestra las características mecánicas de las mezclas en función del tiempo y de la proporción entre el copolímero de etileno/propileno y el polipropileno "amorfo", así como, respectivamente, entre el copolímero de etileno/propileno y el aceite parafínico.



310309

= 22 - 23 =

310309

T A B L A 5

Características mecánicas	Tiempo en días	Ejemplo comparativo sin diluyente	de la permanencia en una estufa con circulación de aire, a 150°C, por períodos de tiempo variables, de mezclas a base de copolímero de etileno/propileno con diversas cantidades de diluyente					% de polipropileno "amorfo"				
			10	30	50	70	10	30	50	10	30	50
Resistencia a la tracción, en kg/cm ²	0	192	172	178	139	97	352	140	67			
	2	186	152	155	120	77	131	121	64			
	4	174	144	120	81	59	122	104	57			
	6	127	126	97	66	48	94	83	45			
	8	70	42	37	29	20	68	53	37			
Alargamiento en la rotura, %	0	320	320	370	390	410	310	550	685			
	2	320	320	350	330	375	310	440	430			
	4	340	320	320	290	285	310	375	310			
	6	320	310	300	265	245	310	355	270			
	8	250	240	165	105	105	280	325	90			
Módulo de elasticidad a 200%, en kg/cm ²	0	91	79	86	82	61	62	31	10			
	2	89	77	86	81	59	65	47	33			
	4	78	73	75	63	55	65	56	42			
	6	72	65	66	56	49	53	50	39			
	8	52	36	-	-	-	48	36	-			
Dureza ISO	0	71	71	72	75	79	68	64	34,5			
	2	72,5	71	76	80	83	74	77	83			
	4	72	71	76	81	83	72,5	80	86,5			
	6	71	71	74,5	79,5	83	69,5	79	86,5			
	8	64,5	68	72,5	76,5	83	68	72,5	92			
Pérdida de peso, %	2	2	2	3	3	-	4	15	23			
	8	2	2	3	3	-	5	17	29			

5.

10.

15.

20.

25.

3 1 0 3 0 9



= 24 =

Comparando los datos, puede advertirse que los vulcanizados obtenidos a base de mezclas extendidas con polipropileno "amorfo" manifiestan características mecánicas superiores a las de los vulcanizados preparados a base de mezclas extendidas con aceite parafínico. En estos últimos surgen algunas desventajas debidas a las pérdidas de aceite por volatilización, pérdidas que son considerables en comparación con las insignificantes del polipropileno "amorfo".

5.

E J E M P L O 6

10.

En mezcladoras de rodillo de las convencionales en la práctica, se preparan mezclas a base de copolímeros de etileno/propileno diluidos con cantidades variables de polipropileno "amorfo". La composición de las mezclas es la siguiente:

15.

Copolímero de etileno/propileno (55% de etileno, en moles) ML (1+4) a 100°C = 80	variable	} 100 partes en peso
Polipropileno "amorfo"	variable	

Negro de humo HAF	50	"	"	"
-------------------	----	---	---	---

20;

2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada	0,5	"	"	"
--	-----	---	---	---

Oxido de zinc	5	"	"	"
---------------	---	---	---	---

310309

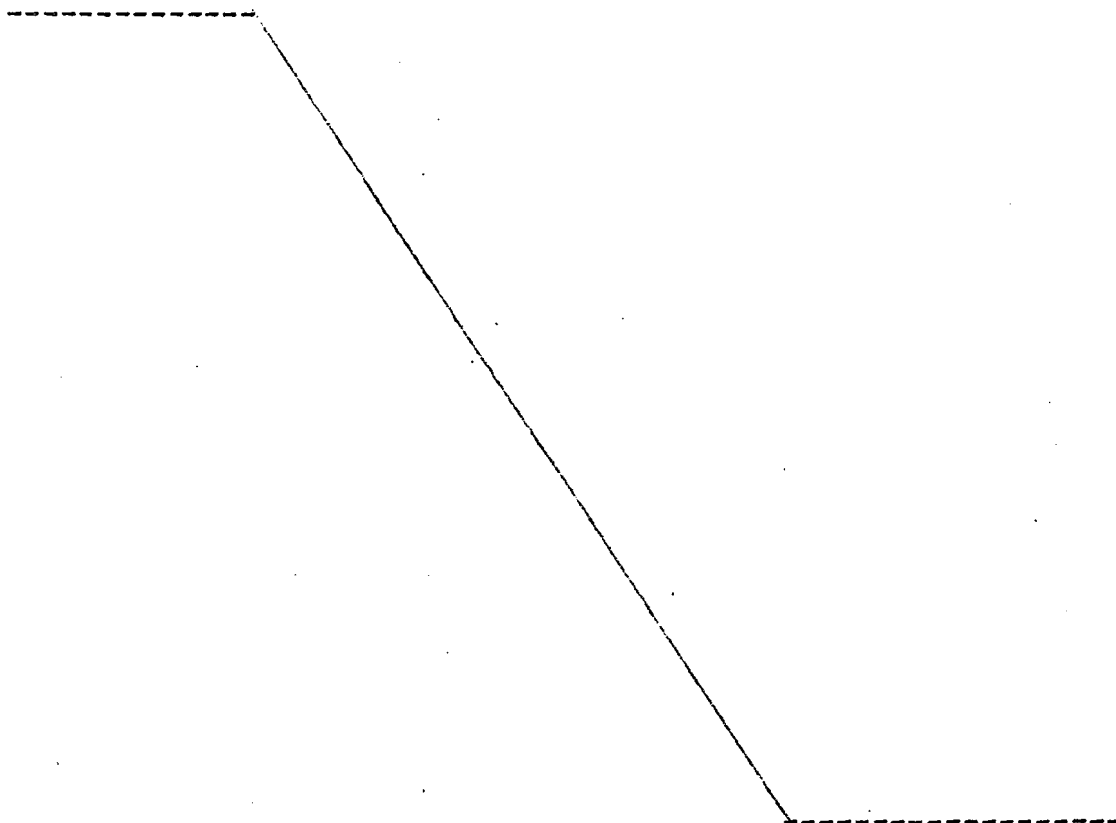


= 25 =

Azufre	0,45 partes en peso
Alfa, alfa'-bis-(tercibutil- peroxi)-diisopropilbenceno (al 40%)	6,25 " " "

5. Vulcanización: 40 minutos a 165°C

La Tabla 6 que sigue muestra las diversas características de los vulcanizados obtenidos con las mezclas anteriores, según la proporción entre las cantidades de polímero de etileno/propileno y de polipropileno "amorfo".



310309



= 26 =

T A B L A 6

5.

10.

15.

20.

Características	Unidades	Proporción entre el copolímero de etileno/propileno y el polipropileno "amorfo"				
		100/0	90/10	70/30	50/50	30/70
Pérdida por la abrasión (Método Akron)	cc pérdidas en 1000 revoluciones $\times 10^3$	0,227	0,209	0,229	0,156	0,113
Calor engendrado, medido en el defleómetro Goodrich, con 20 libras y a -30°C	$^{\circ}\text{C}$	39	41	48	53	48
Adherencia al acero (con adhesivos a base de poliisocianatos)	kg/cm^2	30	47	47	32	0

= 27 = 3 1 0 3 0 9



E J E M P L O 7.

- Para evaluar la resistencia al ozono se efectuaron pruebas en probetas vulcanizadas, hechas de copolímero de etileno/propileno extendido con 50 partes en peso de polipropileno "amorfo", actuando durante 100 horas a temperatura de 25°C y con una concentración de ozono de 300 partes por millón. Las probetas no manifiestan ninguna alteración apreciable al ser comparadas con vulcanizados obtenidos de mezclas a base de copolímero olefínico como tal, y así mismo las características mecánicas aparecieron prácticamente inalteradas.

E J E M P L O 8.

- Se preparan mezclas aptas para artículos moldeados, diluyendo un terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5, en una mezcladora de rodillos convencional, con cantidades variables de polipropileno "amorfo" y añadiendo luego rellenos de negro de humo, antioxidantes y agentes de curado.

- La composición de las mezclas resultantes es como sigue:

20. terpolímero de etileno/propileno
(59% en moles)/ciclooctadieno-1,5
(3% en moles)
ML(1:4) a 100°C = 84
Polipropileno "amorfo" (+)
- variable
variable } 100 partes en peso
- 25.



Negro de humo HAF	50 partes en peso		
Oxido de zinc	5	"	"
Fenil-beta-naftilamina	1	"	"
Disulfuro de tetrametiltiuramo	1	"	"
5. Mercaptobenzotiazol	0,5	"	"
Azufre	2	"	"

Vulcanización en una prensa : 60 minutos a 150°C.

10. En la tabla 7 se exponen las características mecánicas de los vulcanizados obtenidos con las mezclas que contienen el terpolímero y polipropileno "amorfo" en diversas proporciones.

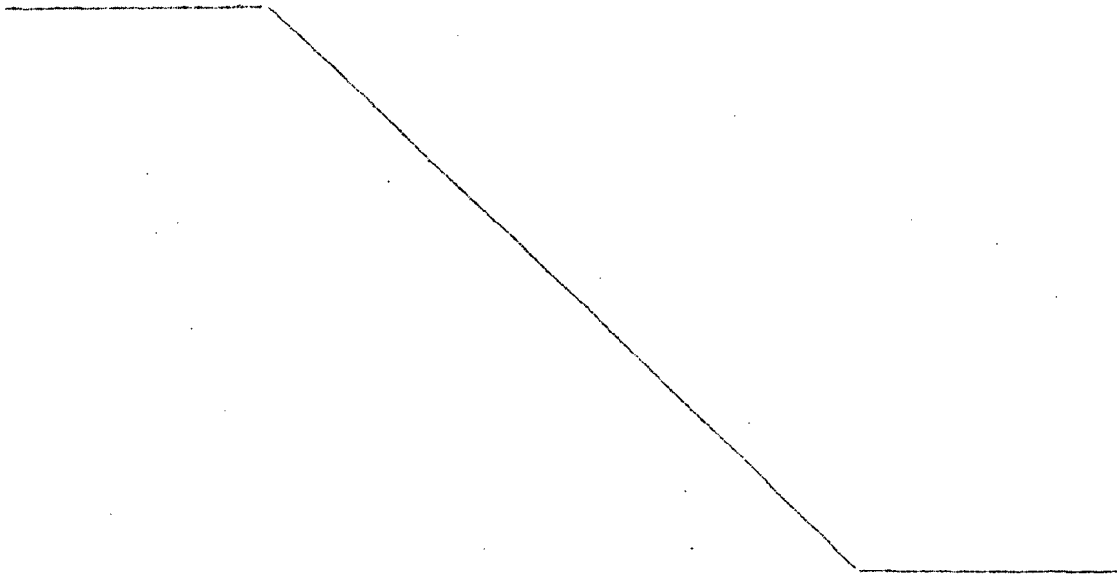




TABLA 7

		Proporción de terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 y polipropileno "amorfo" (partes en peso)					
Características mecánicas		100/0	90/10	70/30	50/50	30/70	10/90
Resistencia a la tracción	kg/cm ²	185	183	162	98	61	
Alargamiento en la rotura	%	270	300	350	320	240	
Módulo de elasticidad a 300%	kg/cm ²	---	182	136	94	---	no
Módulo de elasticidad a 200%	kg/cm ²	133	107	83	69	57	se
Módulo de elasticidad a 100%	kg/cm ²	47	41	36	40	40	vulcaniza
Deformación residual a 200%	%	7	8,5	13,5	26	rotura de la probeta	
Resistencia al desgarro	kg/cm ²	38	45	50	49	42	
Dureza ISO		74	73	74,5	78	81	
Calor desarrollado, medido con el flexímetro Goodrich, 20 libras/30°C	°C	35	40	51		rotura de la probeta	rotura de la probeta
Pérdida por abrasión (método Akron)	cc en 1000 revoluciones x 10 ³	0,158	0,207	0,236	0,214	sin determinar	
ML (1+4) 100°C		110	91	64,5	45	31,5	

310309



EJEMPLO 9.

Se preparan mezclas para artículos extruidos, diluyendo en una mezcladora de rodillos un terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 con diversas cantidades de polipropileno "amorfo" y añadiendo luego rellenos de negro de humo, antioxidantes y agentes de curado. La composición de las mezclas resultante es como sigue:

10.	Terpolímero de etileno/propileno (59% en moles)/ciclooctadieno-1,5 (3% en moles)	variable] 100 partes en peso			
	ML (1+4) 100°C = 84	variable				
	Polipropileno "amorfo"					
	Negro de humo FEF		70	"	"	"
	Oxido de zinc		5	"	"	"
15.	Fenil-beta-naftilamina		1	"	"	"
	Disulfuro de tetrametiltiuramo		1	"	"	"
	Mercaptobenzotiazol		0,5	"	"	"
	Azufre		2	"	"	"

20. Vulcanización en una prensa: 60 minutos a 150°C.

En la tabla 8 figuran las características mecánicas de los vulcanizados con estas mezclas.

25.



TABLA 8



Proporción de terpolímero de etileno/pro-
pileno/ciclooctadieno-1,5 y de polipropi-
leno "amorfo"

Características mecá-
nicas

100/0 90/10 70/30 50/50 30/70 10/90

Resistencia a la
tracción

kg/cm²

198 172 147 96 51 29

Alargamiento en la
rotura

%

250 230 240 230 100 60

Módulo de elasti-
cidad a 200%

kg/cm²

171 155 128 90 - -

Módulo de elasti-
cidad a 100%

"

71 70 65 53 50 -

Deformación resi-
dual a 100%

%

4 7 13 11,5 rotura de la
probeta

Resistencia al
desgarro

kg/cm²

44 47 50 44 44 27

Dureza ISO

"

77 77 80 81 85 80

Características de la
mezcla bruta

ML (1+4) 100°C

120 108 78 53 38 26

Indice de la capacidad
de extrusión a 100°C
(Garvey)

11 14 15 16 15 15



E J E M P L O 10.

En mezcladoras de rodillos convencionales se preparan mezclas para artículos extruidos, las cuales contienen 50 partes de polipropileno "amorfo", 50 partes de terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 con diversas viscosidades Mooney, y asimismo un relleno, antioxidante y agentes de curado.

La composición de las mezclas es como sigue:

10.	Terpolímero de etileno/propileno (59% en moles)/ciclooctadieno-1,5 (3% en moles) ML (1+4) a 100°C = variable	50 partes en peso.
	Polipropileno "amorfo"	50 " " "
	Negro de humo FEF	70 " " "
	Oxido de zinc	5 " " "
15.	Fenil-beta-naftilamina	1 " " "
	Disulfuro de tetrametiluramo	1 " " "
	Mercaptobenzotiazol	0,5 " " "
	Azufre	2 " " "

20. Vulcanización en una prensa: 60 minutos a 150°C.

La influencia de la viscosidad Mooney del terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno en las características mecánicas de los vulcanizados se ilustra en la Tabla 9 que sigue.



Características mecánicas		Viscosidad Mooney del terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 ML (1+4) a 100°C					
5.		109	84	61	36	25,5	
	Resistencia a la tracción	kg/cm ²	100	95	72	69	79
	Alargamiento en la rotura	%	145	180	130	120	170
10.	Módulo de elasticidad a 100%	kg/cm ²	76	65	64	61	56
	Resistencia al desgarro	kg/cm ²	41	47	42	39	39
	Dureza ISO		81	83	83	83	81,5
15.							

EJEMPLO 11.

En mezcladoras de las que son usuales en la especialidad, se preparan mezclas que contienen 50 partes de polipropileno "amorfo" y 50 partes de terpolímero de diversa composición, además de rellenos de negro de humo, antioxidante y agentes de curado. La tabla que sigue muestra las composiciones de las mezclas resultantes y las características mecánicas de los vulcanizados obtenidos de mezclas diluidas con polipropileno "amorfo", en comparación con las características mecánicas de los vulcanizados preparados con mezclas no diluidas.

= 34 - 310309



TABLA 10.

Terpolímeros	Partes en peso					
Etileno/propileno (52% en moles)/ diciclopentadieno-1,5 (6,8% en moles) ML (1+4) a 100°C = 30	100	50	-	-	-	-
Etileno/propileno (37% en moles)/ diciclopentadieno-1,5 (4,1% en moles) ML (1+4) a 100°C = 81	-	-	100	50	-	-
Etileno/propileno (41% en moles)/ metilennorborneno (3,1% en moles) ML (1+4) a 100°C = 91	-	-	-	-	100	50
Etileno/propileno (49,5% en moles)/ diciclopentadieno (4,5% en moles) ML (1+4) a 100°C = 133	-	-	-	-	-	100 50

= 35 =

310309



	Polipropileno "amorfo"	-	50	-	50	-	50	-	50	
	Negro de humo HAF	50	50	50	50	50	50	50	50	
	Oxido de zinc	5	5	5	5	5	5	5	5	
	Fenil-beta-naftilamina	1	1	1	1	1	1	1	1	
5.	Disulfuro de tetrametil-tiuramo	1	1	1	1	1	1	1	1	
	Mercaptobenzotiazol	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
	Azufre	2	2	2	2	2	2	2	2	
<hr/>										
10.	Vulcanización en una prensa	60 minutos a 150°C								
<hr/>										
	Resistencia a la tracción	(kg/cm ²)	183	155	266	159	217	168	247	183
	Alargamiento en la rotura	(%)	300	375	420	410	300	330	305	375
15.	Módulo de elasticidad a 300%	(kg/cm ²)	184	122	170	115	212	153	243	139
	Deformación residual a 200%	(%)	6	13	8	17	6,5	13,5	5	12
	Resistencia al desgarro	(kg/cm ²)	51	56	57	59	31	46	37	53
20.	Dureza ISO		78	78	76	75	78	75	74	73



= 36 =

310309

E J E M P L O 12.

Según los procedimientos de la especialidad, se preparan luego probetas aptas para ensayos de envejecimiento de vulcanizados obtenidos con mezclas a base de terpolímeros de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 diluido con cantidades variables de polipropileno "amorfo". Las mezclas tienen la composición siguiente:

10.	Etileno/propileno (59% en moles)/ciclooctadieno-1,5 (3% en moles) ML (1+4) a 100°C = 84	variable] 100 partes en peso				
	Polipropileno "amorfo"	variable					
	Negro de humo HAF			50	"	"	"
	Oxido de zinc			5	"	"	"
	Fenil-beta-naftilamina			1	"	"	"
15.	Disulfuro de tiurametil-tiocromo			1	"	"	"
	Mercaptobenzotiazol			0,5	"	"	"
	Azufre			2	"	"	"

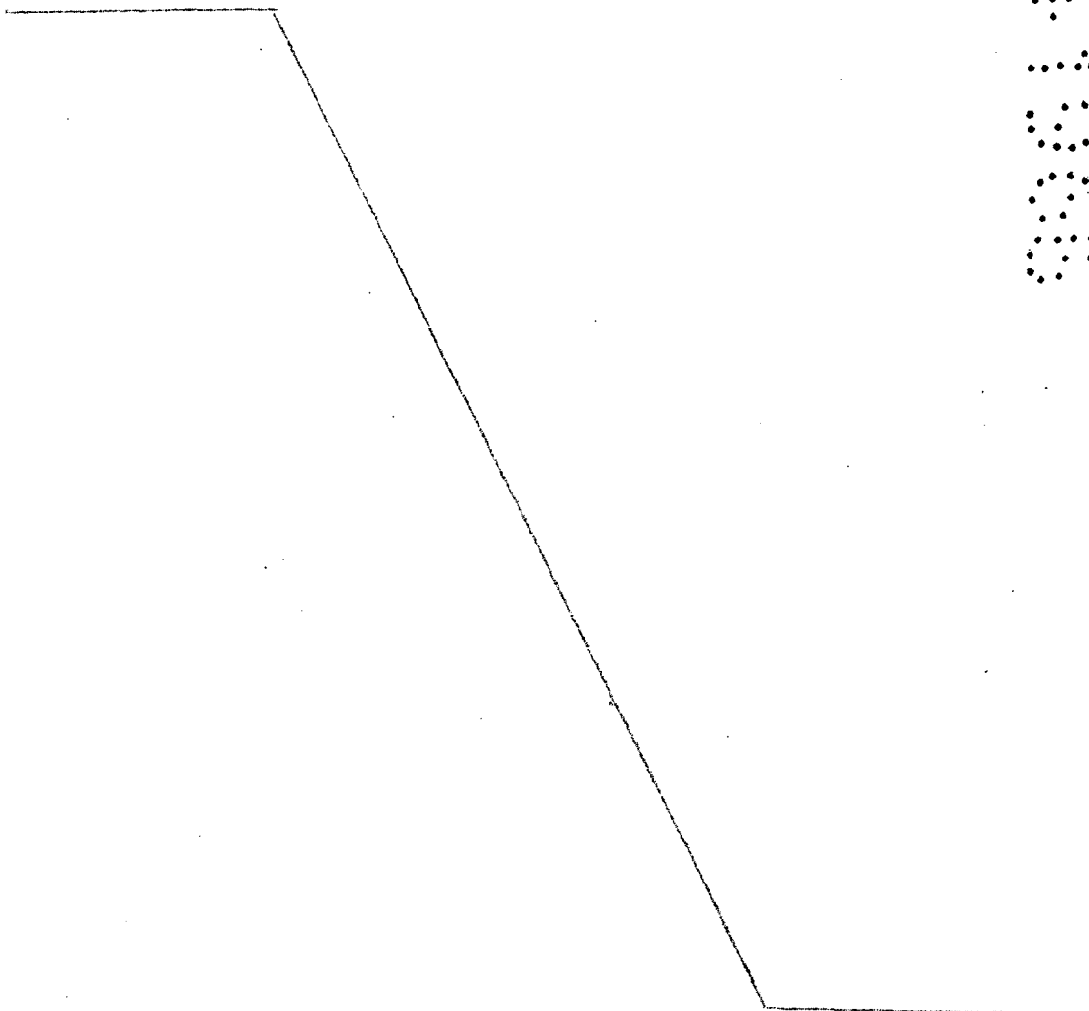
Vulcanización en una prensa: 60 minutos a 150°C.

20. Se colocan las probetas en una estufa con circulación de aire, a temperaturas del orden de 150°C, y se procede en intervalos sucesivos y regulares a la determinación de las características mecánicas.

= 37 = 3 1 0 3 0 9



En la tabla ll que sigue se exponen las características mecánicas de las mezclas en función del tiempo y de la proporción entre el terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 y el polipropileno "amorfo".



= 38 =



310309

TABLA 11.

Características mecánicas	tiempo en días	Proporción entre el terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadieno- -1,5 y el polipropileno "amorfo"				
		100/0	90/10	70/30	50/50	
Resistencia a la tracción		kg/cm ²				
	0	185	187	170	85	
	1	188	175	142	90	
	2	165	175	125	79	
	3	149	151	124	77	
	4	134	135	109	75	
	5	121	129	101	64	
Alargamiento en la rotura		%				
	0	260	310	340	270	
	1	215	245	250	200	
	2	170	200	200	160	
	3	155	190	195	140	
	4	160	180	170	150	
	5	145	170	165	130	
Dureza ISO	0	74	74	74,5	77	
	1	77,5	76,5	77	82	
	2	77	78	79	82	
	3	78,5	76	79	82	
	4	76	76,5	78,5	82	
	5	78	77	78	83	

= 39 =

310309



N O T A

Descrito el objeto de invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes italianas N° 5262/64 del 10 de marzo de 1964 y N° 13.972/64 del 25 de junio de

5. 1964, existiendo en ambas unidad de invención.

1. Un procedimiento para preparar vulcanizados dotados de altas características mecánicas, a partir de composiciones vulcanizables que comprenden un copolímero, saturado y amorfo, de etileno y una alfa-olefina o un terpolímero, amorfo y de insaturación baja, de etileno, una alfa-olefina y un polieno cíclico o acíclico con ligaduras dobles no conjugadas, un relleno de refuerzo, un agente extensor, agentes de curado y posiblemente un anti-oxidante, procedimiento que se caracteriza por emplearse, como agente extensor del copolímero o del terpolímero, 1 a 90 partes en peso, y preferentemente 10 a 70 partes en peso, de polipropileno "amorfo" por 100 partes de copolímero o terpolímero, y por vulcanizarse la mezcla entera, que comprende el citado agente extensor, a temperatura entre 110 y 220°C, y preferentemente entre 140° y 180°C.

= 40 =

3 1 0 3 0 9



2. Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque las composiciones vulcanizables a base de copolímeros de etileno/alfa-olefina o de terpolímeros de etileno/alfa-olefina/polieno, particularmente de copolímeros de etileno/propileno y etileno/buteno-1 y respectivamente de terpolímeros de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 y etileno/propileno/diciclopentadieno, contienen un relleno de refuerzo, agentes de curado, posiblemente un antioxidante y, como agente extensor para el polímero, de 1 a 90 partes en peso, y preferentemente de 10 a 70 partes en peso, de polipropileno "amorfo" por 100 partes de polímero.

3. Un procedimiento, según la reivindicación 2, en el que en las composiciones, el relleno de refuerzo es el negro de humo.

4. Un procedimiento, según las reivindicaciones 2 y 3, en el que en las composiciones, los copolímeros de etileno/propileno y etileno/buteno-1 son copolímeros saturados y amorfos, que tienen un contenido de etileno comprendido entre 20 y 80%, en moles, y una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C comprendida entre 30 y 130, y preferentemente entre 60 y 90.

25.



310309

5. Un procedimiento, según las reivindicaciones 2 y 3, en el que en las composiciones los terpolímeros de etileno/propileno/ciclooctadieno-1,5 y de etileno/propileno/diciclo-pentadieno son terpolímeros amorfos de insaturación baja, que tienen un contenido de etileno de 20% a 80% en moles, un contenido de polieno de 0,1 a 18% en moles y un peso molecular superior a 20.000, generalmente comprendido entre 50.000 y 800.000 y preferentemente entre 60.000 y 500.000.
- 10.
6. Un procedimiento, según las reivindicaciones precedentes en el que en las composiciones, el polipropileno "amorfo" tiene una viscosidad específica del orden de 0,2 a 0,5, un peso molecular de 14.000 a 48.000 y un índice de isotacticidad de 2% a 10%.
- 15.
7. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que en las composiciones, los agentes de curado están constituidos por un peróxido orgánico y un aceptor de radicales libres.
- 20.
8. Un procedimiento, según la reivindicación 4, en el que en las composiciones, los agentes de curado son a base de azufre y aceleradores.
- 25.

= 42 = 310309



9. Un procedimiento para preparar vulcanizados dotados de altas características mecánicas.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 42 páginas filiadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 de marzo de 1965.

p. a.

JAIME ISERN

D. P.