

P.- 35.502

Case S.66/30-66/37-67/3-67/7
combinados



Memoria descriptiva

342938

para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN

por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad / ~~de nacionalidad~~ belga

con domicilio en 33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica.

por: " PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COMPOSICIONES DE MASILLAS"(Clase Internacional CO3f B62d).-



El presente invento tiene como objeto masillas o mastiques constituidas por elastómeros a base de copolímeros de etileno, utilizables especialmente en la industria de la carrocería y en los campos de la construcción metálica y de la edificación.

Concierne más especialmente a composiciones de masillas o mastiques no endurecibles o no endurentes, o que se endurecen en la superficie pero que permanecen blandas en su interior, a base de copolímeros de etileno con propileno y eventualmente un dieno no conjugado, un aceite mineral, un material de carga y eventualmente un aceite secante.

Hasta ahora, la mayor parte de las masillas o mastiques utilizadas en la industria del automóvil se preparan partiendo de cauchos diénicos.

Sin embargo, éstas presentan inconvenientes, y especialmente el de endurecerse después del envejecimiento. Este efecto secante es debido en realidad a la oxidación por el oxígeno atmosférico de los dobles enlaces del caucho diénico.

Bajo estas condiciones, las masillas tienen tendencia a agrietarse o a resquebrajarse.

La firma solicitante ha puesto a punto composiciones de masillas hidrófobas, tixotrópicas y que presentan excelentes propiedades de plasticidad y de adherencia, así como una buena resistencia al envejecimiento.

El presente invento concierne a masillas constituidas por elastómeros a base de copolímeros de etileno, con propileno y eventualmente un dieno no conjugado, un material de carga, un aceite mineral y eventualmente un aceite secante.

342938



5 Conciérne especialmente a composiciones de masillas no endurecibles constituidas por copolímeros de etileno y propileno que tienen una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,1 y 0,6 L./g, (litros/gramo), medida a 120°C en xileno, un material de carga y un aceite mineral, en proporciones cuyos límites están definidos por la superficie ABCDEFGHI del diagrama triangular representado en la figura I aneja. En ésta, los puntos X, Y y Z representan respectivamente 100% del material de carga, de copolímero y de
10 aceite mineral.

Todos los copolímeros de etileno y propileno que presentan una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,1 y 0,6 L/g, medida a 120°C en xileno, son utilizables para la preparación de las masillas de acuerdo con el invento.

15 Sin embargo, se obtienen masillas que presentan propiedades todavía mejoradas a partir de ciertos copolímeros de etileno y propileno bien escogidos.

En el caso de copolímeros que tienen una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,1 y 0,3 L/g, medida a 120°C en xileno, los límites de las proporciones relativas de los diversos constituyentes, que son convenientes para la fabricación de masillas mejoradas, están definidos por la superficie ABCDEFOP del diagrama triangular representado en la
20 figura I aneja.

25 Se puede obtener otro tipo de masilla mejorada a partir de copolímeros de etileno y propileno que tienen una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,3 y 0,5 L/g. En este caso, las proporciones límites de los ingredientes están definidas por la superficie MNGI del diagrama triangular representado en la figura I aneja.
30

342938



Otro tipo de masillas muy interesantes es el de las obtenidas a partir de copolímeros de etileno y propileno con una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,5 y 0,6 l/g. Las proporciones límites de los diversos ingredientes están definidas entonces por la superficie AKLH del diagrama triangular representado en la figura I aneja.

El presente invento concierne igualmente a composiciones de masillas no endurecibles constituidas por terpolímeros de etileno, propileno y dieno no conjugado, un material de carga y un aceite mineral, en proporciones cuyos límites están definidos por la superficie ABCDEFG del diagrama triangular representado en la figura III aneja.

En ésta, los puntos X, Y y Z representan respectivamente 100% del material de carga, del terpolímero, y del aceite mineral.

El presente invento concierne igualmente a composiciones de masillas que se endurecen en la superficie, constituidas: a) por copolímeros de etileno y propileno que tienen una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,1 y 0,6 l/g, medida a 120°C en xileno, b) por una mezcla que comprende un aceite mineral y un aceite secante en una relación ponderal comprendida entre 99/1 y 1/4, preferentemente entre 4/1 y 1/3, y c) un material de carga, en proporciones cuyos límites están definidos por la superficie ABCDEHKI del diagrama triangular representado en la figura II aneja.

En ésta, los puntos X, Y y Z representan respectivamente 100% del material de carga, del copolímero y de la mezcla de aceites.

Todos los copolímeros de etileno y propileno que pre-

10.7.67.

- 4 - 342938



sentan una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,1 y 0,6 L/g, medida a 120°C en xileno, son utilizables para la preparación de las masillas de acuerdo con el invento.

5 Sin embargo, se obtienen masillas que presentan propiedades todavía mejoradas a partir de ciertos copolímeros particulares de etileno y propileno.

10 En el caso de copolímeros que tienen una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,1 y 0,3 L/g, medida a 120°C en xileno, los límites de las proporciones relativas de los diversos constituyentes que convienen para la fabricación de masillas mejoradas, están definidos por la superficie ABCDE del diagrama triangular representado en la figura II aneja.

15 Se puede obtener otro tipo de masillas mejoradas a partir de copolímeros de etileno y propileno con una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,3 y 0,5 L/g. En este caso, las proporciones límites de los ingredientes están definidas por la superficie AFGHI del diagrama triangular representado en la figura II aneja.

20 Otro tipo de masillas muy interesantes es el de las obtenidas a partir de copolímeros de etileno y propileno con una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,5 y 0,6 L/g. Las proporciones límites de los diversos ingredientes están definidas en este caso por la superficie IKLM del diagrama triangular representado en la figura II aneja.

25 El presente invento concierne además a composiciones de masillas que se endurecen en la superficie, constituidas por: a) un terpolímero de etileno, propileno y dieno no conjugado, b) una mezcla que comprende un aceite mineral



y un aceite secante en una relación ponderal comprendida entre 99/1 y 1/4, preferentemente entre 4/1 y 1/3, y c) un material de carga, en proporciones cuyos límites están de-
finidos por la superficie ABCDEFG del diagrama triangular
5 representado en la figura III.

En este caso, el punto Z representa 100% de la mezcla de aceites.

La composición de los copolímeros de etileno no es crítica, siempre que se trate de elastómeros. Los copolíme-
ros que tienen un contenido de propileno comprendido entre
10 25 y 75%, y preferentemente entre 30 y 50%, son más espe-
cialmente convenientes para la obtención de masillas que
presentan las propiedades deseadas.

Los dienos no conjugados asociados con el etileno y el
15 propileno en los terpolímeros se escogen, preferentemente,
entre: los dienos alifáticos no conjugados tales como pen-
tadieno 1,4, hexadieno 1,4 y hexadieno 1,5; los dienos mo-
nocíclicos no conjugados del tipo 4-vinilciclohexeno, 1,3-
divinil-ciclohexano, cicloheptadieno 1,4, ciclooctadieno
20 1,5; los dienos alicíclicos no conjugados que poseen un
puente endocíclico, tales como dicitlopentadieno y norbor-
nadieno.

Terpolímeros particularmente interesantes como elastó-
meros, utilizables para la realización del invento, son los
25 terpolímeros de etileno, propileno y dicitlopentadieno y
los terpolímeros de etileno, propileno y hexadieno 1,4.

Sin embargo, se escogerán preferentemente los terpolí-
meros que presentan una viscosidad Mooney a 100°C compren-
dida entre 20 y 120 (ensayo ASTM D 927/53 T).

30 Por material de carga, se entienden aquí todas las car-



gas habitualmente utilizadas en las masillas ya conocidas y en particular se pueden citar el talco, la creta, el caolín, la arcilla, el negro de humo y el amianto.

Los aceites minerales que se utilizan en el presente invento son los aceites minerales alifáticos, nafténicos y aromáticos.

Los aceites nafténicos, particularmente convenientes para la realización del invento, son los productos vendidos en el comercio bajo el nombre de CIRCOSOL N.S. y CIRCO LIGHT (Sun Oil Cy.).

Se trata de aceites nafténicos de bajo punto de congelación y que presentan las siguientes características, recogidas en la tabla 1 que sigue:

15

Tabla 1

	Aceites		
		CIRCOSOL N.S.	CIRCO LIGHT
Propiedades			
20	Viscosidad a 100°C	10,2 centistokes	4,3 centistokes
	Peso específico a 15°C	0,928 Kg/dm ³	0,924 Kg/dm ³
	Punto de inflamación	202°C	166°C
	Punto de congelación	- 21°C	- 34°C
	Punto de combustión	229°C	188°C
25	Peso molecular medio	380	315

Un aceite aromático, que se puede utilizar igualmente con éxito en la realización del invento, es el producto vendido en el comercio bajo el nombre de SUNDEX 8180 (Sun Oil

10.7.67.



Cy). Este presenta las características siguientes:

	Viscosidad a 100°C	:	37,9 centistokes
	Peso específico a 15°C	:	0,987 Kg/dm ³
5	Punto de inflamación	:	243°C
	Punto de congelación	:	16°C
	Punto de combustión	:	271°C

Se pueden utilizar igualmente aceites sintéticos tales como los polibutenos y poliisobutenos líquidos, y especialmente el producto vendido en el comercio bajo el nombre de INDOPOL (Amoco Chemicals Corp.). Además, se puede reemplazar una parte del aceite mineral o sintético por un plastificante del tipo de éster, tal como un adipato o un sebacato.

El término de aceite secante es utilizado aquí en su sentido más amplio, y comprende todos los aceites que, expuestos al aire, absorben oxígeno y se secan con formación de una sustancia sólida.

Se trata en general de ésteres de ácidos grasos insaturados.

Entre los aceites secantes que pueden ser convenientes para la preparación de las masillas endurecibles, figuran especialmente el aceite de linaza, el aceite de hígado de bacalao y el aceite de tall. Se pueden utilizar igualmente aceites minerales no saturados.

La relación ponderal entre el aceite mineral y el aceite secante es crítica para la obtención de masillas endurecibles que presentan las propiedades deseadas.

Esta relación o proporción de aceite mineral a aceite

10.7.67.



secante debe estar comprendida entre 99/1 y 1/4, y preferentemente entre 4/1 y 1/3.

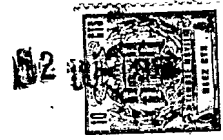
5 La sustitución del aceite mineral por una proporción demasiado grande de aceite secante conduce a la obtención de masillas que presentan una exudación intolerable debida a la incompatibilidad total del aceite secante con los copolímeros de etileno y propileno y los terpolímeros de etileno, propileno y dieno no conjugado.

10 Por el contrario, la preparación de las composiciones que contienen, además del elastómero y de la carga, una mezcla de aceite mineral y de un aceite secante en proporciones bien definidas, es fácil de realizar y conduce a la obtención de masillas que se endurecen en la superficie, que permanecen blandas en el núcleo y presentan excelentes
15 propiedades de plasticidad.

Dentro de los límites anteriormente definidos, las diferentes mezclas de aceite mineral y de aceite secante son perfectamente compatibles con los copolímeros de etileno y propileno y los terpolímeros de etileno, propileno y dieno
20 no conjugado.

También se pueden incorporar otros ingredientes en las composiciones de masillas del invento, y en particular colofonia, resinas de cumarona, resinas de fenol y formaldehido no reactivas, tales como los productos vendidos en el
25 comercio bajo el nombre de AMBEROL S.T. 137 x (Rohm y Haas) y Bakelite 435, resinas politerpénicas, así como productos similares.

La incorporación de las resinas anteriormente citadas, a razón de 1 a 20% y preferentemente de 2 a 10% con relación
30 al peso de la masilla, mejora las propiedades de adherencia



de las masillas.

Aunque las masillas no endurecibles de acuerdo con el invento poseen una excelente resistencia al envejecimiento, puede aumentarse todavía más esta propiedad por la adición
5 de compuestos antioxidantes tales como los fenoles sustituidos.

Sin embargo, en lo que concierne a la preparación de las masillas que se endurecen en la superficie, se evitará incorporar compuestos antioxidantes, ya que éstos retardan
10 precisamente este endurecimiento en la superficie.

En este caso, se puede añadir igualmente, si es necesario, un agente de endurecimiento tal como naftenato de cobalto a razón de 1 g por kg de aceite secante. La presencia de este agente reduce en 30 a 50% la duración del en-
15 durecimiento.

Por otra parte, la adición de pequeñas cantidades de una mezcla de glicerina y agua facilita la fabricación de las masillas y disminuye especialmente la adherencia sobre las paredes de los aparatos de mezcla.

20 Las composiciones de masillas de acuerdo con el invento pueden prepararse por todos los medios apropiados y conocidos para el técnico en la materia y, por ejemplo, por amasado, a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C, en una amasadora de paletas.

25 Se puede trabajar igualmente de acuerdo con el método siguiente.

Con ayuda de un mezclador de cilindros o de un mezclador interno se extienden aceites en el copolímero de etileno y propileno.

30 Se empasta seguidamente la carga por adición de acei-

10.7.67.

- 10 - 342938



12

tes hasta que la pasta forma cuerpo, es decir que se añade a la carga la cantidad mínima de aceites para obtener una pasta sin riesgo de exudación ulterior de aceite. Esta operación puede realizarse por medio de un mezclador planetario HOBART.

5

Se homogeneizan seguidamente en un plastógrafo de Brabender o en un mezclador de paletas, los dos productos obtenidos tal como se describe anteriormente, añadiendo al mismo tiempo el complemento necesario de aceites para llevar a la masilla hasta la consistencia deseada.

10

Otra manera de proceder es la siguiente: con ayuda de una amasadora de paletas en forma de sigma, se prepara una mezcla de base de elastómero y aceite, estando calentada la doble envolvente de la amasadora de manera que se obtiene en la masa una temperatura de 100°C aproximadamente; se incorpora seguidamente el material de carga en la mezcla de base con ayuda de una amasadora; esta operación puede efectuarse en caliente o en frío.

15

En el caso en que la composición de masilla contiene una resina como aditivo, es conveniente disolver esta última previamente en aceite caliente.

20

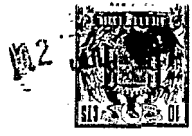
Las masillas de acuerdo con el invento son hidrófobas y presentan una gran plasticidad y un excelente poder adhesivo frente a piezas metálicas lisas.

25

Las masillas no endurecibles presentan una consistencia firme en reposo, reduciéndose ésta seguidamente por trituración.

30

Además, estas masillas con plasticidad permanente poseen una excelente resistencia a fluir, y en particular una resistencia a fluir superior a la de las composiciones



de masillas similares, por ejemplo a base de caucho butilico.

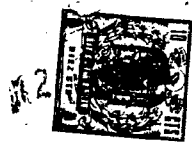
Por otra parte, las masillas que contienen un aceite secante presentan ventajas con relación a las masillas convencionales, tales como las masillas de vidriería a base de creta y aceite de linaza y las masillas a base de cauchos diénicos que se endurecen completamente al cabo de un cierto tiempo. En efecto, se endurecen en la superficie permaneciendo blandas en el núcleo de la masa. Esta importante propiedad confiere a las masillas del invento una plasticidad permanente que las permite especialmente seguir los pequeños movimientos de los elementos de construcción, y en particular los debidos a las variaciones de temperatura.

Las composiciones de masillas que se endurecen en la superficie, definidas en los diagramas triangulares reproducidos en las figuras II y III, y que se encuentran en la parte derecha de las superficies reivindicadas, son relativamente blandas y pueden ser aplicadas con pistola sin adición ulterior de disolvente.

En lo que concierne a las composiciones de masillas que se endurecen en la superficie, que se encuentran en la parte izquierda de las superficies reivindicadas, la adición de una pequeña cantidad de un disolvente, tal como trementina mineral por ejemplo, permite su aplicación por medio de una pistola apropiada. Se añaden preferiblemente 5 a 50 g de disolvente por kg de masilla.

Los diagramas triangulares anejos fijan los límites de las composiciones de las masillas. Fuera de estos límites, las masillas presentan diferentes defectos y en par-

10.7.67.



5 ticular pueden ser demasiado fluidas y demasiado pegajosas, demasiado vivas, mal unidas (quebradizas), pueden presentar una rigidez demasiado grande o pueden dar lugar a una intolerable exudación debida a la incompatibilidad del aceite secante con los copolímeros de etileno y propileno o los terpolímeros de etileno, propileno y dieno no conjugado.

Ejemplos 1 a 19

10 Se dan seguidamente las propiedades de diferentes composiciones de masillas no endurecibles a base de copolímeros de etileno y propileno, un aceite mineral y un material de carga, así como las de otras composiciones de masillas dadas a título comparativo (R₁₆ a R₁₉).

15 En estas composiciones, se utiliza preferentemente un aceite de pequeña viscosidad para las composiciones de masillas situadas en la parte izquierda de las superficies reivindicadas y un aceite de alta viscosidad para las composiciones de masillas situadas en la parte derecha de las superficies reivindicadas.

20 Las diferentes composiciones de masillas están reproducidas en la Tabla 2 siguiente y los números de los ejemplos se refieren a los puntos correspondientes del diagrama triangular reproducido en la figura I aneja.

342938



Tabla 2

Ejemplos	Copolímeros de etileno y propileno			Composición, g			Carga		Propiedades de los copolímeros de etileno y propileno		Propiedades de la masilla
	Copolímeros de etileno y propileno	Aceite mineral		(a)	(b)	(c)	Carga		% de propileno	Viscosidad intrínseca a 120° C en xileno, l/g	
		(a)	(b)				(c)	Talco			
1	50	-	-	300	-	-	650	-	33	0,57	muy buenas
2	90	-	200	-	-	-	-	710	33	0,57	buenas
3	30	-	-	-	170	-	-	800	33	0,57	buenas
4	170	-	230	-	-	-	-	600	38	0,38	buenas
5	150	-	-	-	-	390	460	-	38	0,38	muy buenas
6	300	400	-	-	-	-	-	300	38	0,38	buenas
7	200	-	100	-	-	-	-	700	45	0,17	buenas
8	270	-	-	-	-	500	-	230	45	0,17	buenas
9	100	-	-	-	-	230	670	-	45	0,17	muy buenas
10	500	200	-	-	-	-	-	300	45	0,17	buenas
11	230	220	-	-	-	-	550	-	45	0,17	muy buenas
12	100	-	-	-	-	260	-	640	45	0,17	muy buenas
13	480	-	370	-	-	-	-	150	45	0,17	buenas
14	200	-	-	-	-	470	330	-	45	0,17	buenas
15	300	-	180	-	-	-	520	-	45	0,17	buenas
R16	550	420	-	-	-	-	30	-	45	0,17	demasiado viva
R17	50	-	-	-	-	580	-	370	38	0,38	demasiado fluida y demasiado pegajosa
R18	480	-	20	-	-	-	-	500	45	0,17	demasiado rígida
R19	50	30	-	-	-	-	-	920	33	0,57	mal unida, quebradiza

(a) Aceite mineral nafténico CIRCOSOL N.S. de la SUN OIL Cy

(b) Aceite mineral nafténico CIRCO LIGHT de la SUN OIL Cy

(c) Aceite mineral aromático SUNDEX 8180 de la SUN OIL Cy

342938

342938

Tabla 2

Ejemplos	Composición, g						Prop
	Copolímeros de etileno y propileno	Aceite mineral			Carga		% de propilen
		(a)	(b)	(c)	Talco	Greta	
1	50	300	-	-	650	-	33
2	90	-	200	-	-	710	33
3	30	-	-	170	-	800	33
4	170	-	230	-	-	600	38
5	150	-	-	390	460	-	38
6	300	400	-	-	-	300	38
7	200	-	100	-	-	700	45
8	270	-	-	500	-	230	45
9	100	-	-	230	670	-	45
10	500	200	-	-	-	300	45
11	230	220	-	-	550	-	45
12	100	-	-	260	-	640	45
13	480	-	370	-	-	150	45
14	200	-	-	470	330	-	45
15	300	-	180	-	520	-	45
R ₁₆	550	420	-	-	30	-	45
R ₁₇	50	-	-	580	-	370	38
R ₁₈	480	-	20	-	-	500	45
R ₁₉	50	30	-	-	-	920	33

(a) Aceite mineral nafténico CIRCOSOL N.S. de la SUN OIL Cy

(b) Aceite mineral nafténico CIRCO LIGHT de la SUN OIL Cy

(c) Aceite mineral aromático SUNDEX 8180 de la SUN OIL Cy

342938

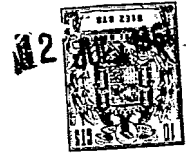


Tabla 2

Carga		Propiedades de los copolímeros de etileno y propileno		Propiedades de la masilla
		% de propileno	Viscosidad intrínseca a 120° C en xileno, L/g	
Talco	Greta			
650	-	33	0,57	muy buenas
-	710	33	0,57	buenas
-	800	33	0,57	buenas
-	600	38	0,38	buenas
460	-	38	0,38	muy buenas
-	300	38	0,38	buenas
-	700	45	0,17	buenas
-	230	45	0,17	buenas
670	-	45	0,17	muy buenas
-	300	45	0,17	buenas
550	-	45	0,17	muy buenas
-	640	45	0,17	muy buenas
-	150	45	0,17	buenas
330	-	45	0,17	buenas
520	-	45	0,17	buenas
30	-	45	0,17	demasiado viva
-	370	38	0,38	demasiado fluída y
-	500	45	0,17	demasiado pegajosa
-	920	33	0,57	demasiado rígida
				mal unida, quebradiza

1a SUN OIL Gy

1a SUN OIL Gy

1a SUN OIL Gy

El examen de la tabla 2 anterior y del diagrama triangular reproducido en la figura I aneja, muestra claramente la zona de utilización de las composiciones de masillas del invento así como las zonas preferentes de las masillas, que varían según la viscosidad de los copolímeros de etileno y propileno.

Se observa igualmente la influencia favorable de la viscosidad de los aceites utilizados.

Se obtendrán masillas que poseen propiedades mejoradas para los diferentes campos de utilización antes citados escogiendo de manera juiciosa los copolímeros de etileno y propileno y el aceite mineral, y en particular su viscosidad. En efecto, la adición de un aceite mineral de alta viscosidad tiene tendencia a disminuir la fluidez y la pegajosidad de la masilla, y el empleo de un aceite de baja viscosidad disminuye la rigidez de la misma.

Ejemplos 20 a 23

Las propiedades de diferentes composiciones de masillas que se endurecen en la superficie, a base de copolímeros de etileno y propileno, un material de carga y una mezcla de un aceite mineral y de un aceite secante, así como las de otras composiciones de masillas dadas a título comparativo (R_{29} a R_{33}), han sido recogidas en la Tabla 3 siguiente.

Los números de los ejemplos se refieren a los puntos correspondientes del diagrama triangular reproducido en la figura II aneja.

342938



42

Tabla 3

Ejemplos	Composición, g				Propiedades de los copolímeros de etileno y propileno		Propiedades de la masilla
	Copolímero de etileno y propileno	Aceite mineral		Aceite secante		Viscosidad intrínseca a 120°C en xileno, l/g	
		(a)	(b)	(c)	(d)		
20	60	180	-	90	670	0,57	muy buenas
21	80	-	250	60	610	0,57	buenas
22	130	90	-	90	690	0,38	muy buenas
23	210	-	120	50	620	0,38	muy buenas
24	120	260	-	30	590	0,38	buenas
25	180	-	80	80	660	0,17	muy buenas
26 *	350	60	-	60	530	0,17	muy buenas
27	200	30	-	60	710	0,17	buenas
28	250	125	-	125	500	0,17	buenas
R ₂₉	40	-	300	130	530	0,38	demasiado fluida y demasiado pegajosa
R ₃₀	430	120	-	120	330	0,17	demasiado viva
R ₃₁	40	-	60	20	880	0,57	mal unida, quebradiza
R ₃₂	440	10	-	10	540	0,17	demasiado rígida
R ₃₃	240	-	20	120	620	0,38	malas (exudación del aceite de linaza)

(a) Aceite mineral nafténico CIRCO LIGHT de la SUN OIL Cy

(b) Aceite mineral aromático SUNDEX S180 de la SUN OIL Cy

(c) Aceite de linaza

(d) Aceite de hígado de bacalao

* Masilla a la que se han añadido 50 g de trementina mineral por kg de masilla

342938

342938

Tabla 3

Ejemplos	Composición, g						Propie
	Copolímero de etileno y propileno	Aceite mineral		Aceite secante		Carga	% de propiler
		(a)	(b)	(c)	(d)	Creta	
20	60	180	-	90		670	33
21	80	-	250	60		610	33
22	130	90	-	90		690	38
23	210	-	120		50	620	38
24	120	260	-	30		590	38
25	180	-	80	80		660	45
26 \times	350	60	-		60	530	45
27	200	30	-	60		710	45
28	250	125	-	125		500	45
R ₂₉	40	-	300	130		530	38
R ₃₀	430	120	-	120		330	45
R ₃₁	40	-	60	20		880	33
R ₃₂	440	10	-		10	540	45
R ₃₃	240	-	20	120		620	38

(a) Aceite mineral nafténico CIRCO LIGHT de la SUN OIL Cy

(b) Aceite mineral aromático SUNDEX 8180 de la SUN OIL Cy

(c) Aceite de linaza

(d) Aceite de hígado de bacalao

\times Masilla a la que se han añadido 50 g de trementina mineral por kg de masilla

342938

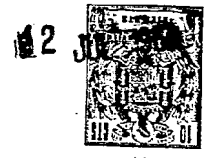


Tabla 3

		Propiedades de los copolímeros de etileno y propileno		Propiedades de la masilla
secante	Carga	% de propileno	Viscosidad intrínseca a 120° C en xileno, L/g	
(d)	Creta			
50	670	33	0,57	muy buenas
	610	33	0,57	buenas
	690	38	0,38	muy buenas
	620	38	0,38	muy buenas
	590	38	0,38	buenas
60	660	45	0,17	muy buenas
	530	45	0,17	muy buenas
	710	45	0,17	buenas
	500	45	0,17	buenas
	530	38	0,38	{demasiado fluída y demasiado pegajosa
10	330	45	0,17	demasiado viva
	880	33	0,57	mal unida, quebradiza
	540	45	0,17	demasiado rígida
	620	38	0,38	malas (exudación del aceite de linaza)

SUN OIL Cy

SUN OIL Cy

antina mineral

342938



El examen de la tabla 3 anterior y del diagrama triangular reproducido en la figura II aneja muestra claramente la zona de utilización de las composiciones de masillas del invento, así como las zonas preferentes de las masillas, que varían según la viscosidad de los copolímeros de etileno y propileno.

Las composiciones de masillas que se encuentran en la parte derecha de las diferentes zonas de utilización reivindicadas, tienen una consistencia suficientemente blanda para ser aplicadas con ayuda de una pistola apropiada, sin adición ulterior de un disolvente.

Por el contrario, la adición de pequeñas cantidades de disolvente, tal como trementina mineral, permite la aplicación con pistola de las composiciones de masillas que se encuentran en la parte izquierda de las diferentes zonas de utilización reivindicadas (Ejemplo 26).

Ejemplos 34 a 49

A títulos de ejemplos, las propiedades de diferentes composiciones de masillas no endurecibles y endurecibles, a base de terpolímeros de etileno, propileno y dieno no conjugado, un material de carga, un aceite mineral y eventualmente un aceite secante, así como las de otras composiciones de masillas dadas a título comparativo (R_{45} a R_{49}), han sido recogidas en la Tabla 4 siguiente.

Los números de los ejemplos se refieren a los puntos correspondientes del diagrama triangular reproducido en la figura III aneja.

Los terpolímeros utilizados en el presente invento son bien conocidos para los técnicos en la materia, y son ven-



dados en el comercio bajo los nombres de NORDEL 1040 (Du Pont), Enjay 4504 (Enjay) y Royalene 200 (U.S. Rubber).

Estos representan las características siguientes:

5	Terpolímeros	I (Nordel 1040)	II (Enjay 4504)	III (Royalene 200)
Propiedades				
Grupos insaturados g/kg		0,58	0,54	0,3
Contenido de propileno, %		36	36	32
10	Viscosidad Mooney ML a 100°C según la norma ASTM D 927/53 T	53	41	95

342938

10.7.67.



Tabla 4

Ejemplos	Composición, g										Propiedades de la masilla		
	Terpolímeros			Aceite mineral			Aceite secante				Carga	Naturaleza	Calidad
	I	II	III	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(e)				
34	-	-	140	-	220	-	-	-	-	640	no endurecible	muy buena	
35	200	-	-	70	-	-	130	-	-	600	endurecible	muy buena	
36	-	-	60	-	-	50	-	90	-	800	endurecible	buena	
37	-	250	-	-	150	-	150	-	-	450	endurecible	muy buena	
38	400	-	-	-	-	100	-	100	-	400	endurecible	muy buena	
39	-	-	70	90	-	-	90	-	-	750	endurecible	buena	
40*	370	-	-	-	180	-	180	-	-	270	endurecible	buena	
41	-	150	-	70	-	-	-	130	-	650	endurecible	muy buena	
42	160	-	-	340	-	-	-	-	-	500	no endurecible	muy buena	
43	-	420	-	-	240	-	-	-	-	340	no endurecible	muy buena	
44	-	260	-	-	-	440	-	-	-	300	no endurecible	buena	
R 45	330	-	-	-	40	-	-	-	-	630	no endurecible	muy buena	
R 46	-	130	-	-	-	100	-	490	-	280	endurecible	demasiado rígida	
R 47	20	-	-	-	370	-	-	-	-	610	no endurecible	exudación intolerable	
R 48	-	-	440	210	-	-	210	-	-	140	endurecible	demasiado fluida	
R 49	-	40	-	-	50	-	-	20	-	890	endurecible	demasiado viva	
<p>(a) Aceite mineral nafténico GIRCOSOL N.S. de la SUN OIL CY (d) Aceite de linaza</p> <p>(b) Aceite mineral nafténico GIRCO LIGHT de la SUN OIL CY (e) Aceite de hígado de bacalao</p> <p>(c) Aceite mineral aromático SUNDEX S180 de la SUN OIL CY * Masilla a la que se han añadido 50 g de trementina mineral por kg de masilla</p>													

342938

342938

Tabla 4

Ejemplos	Composición, g								Carga creta
	Terpolímeros			Aceite mineral			Aceite secante		
	I	II	III	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	
34	-	-	140	-	220	-	-	-	640
35	200	-	-	70	-	-	130	-	600
36	-	-	60	-	-	50	-	90	800
37	-	250	-	-	150	-	150	-	450
38	400	-	-	-	-	100	-	100	400
39	-	-	70	90	-	-	90	-	750
40*	370	-	-	-	180	-	180	-	270
41	-	150	-	70	-	-	-	130	650
42	160	-	-	340	-	-	-	-	500
43	-	420	-	-	240	-	-	-	340
44	-	260	-	-	-	440	-	-	300
R 45	330	-	-	-	40	-	-	-	630
R 46	-	130	-	-	-	100	-	490	280
R 47	20	-	-	-	370	-	-	-	610
R 48	-	-	440	210	-	-	210	-	140
R 49	-	40	-	-	50	-	-	20	890

(a) Aceite mineral nafténico CIRCOSOL N.S. de la SUN OIL CY (d) Aceite mineral nafténico CIRCOSOL N.S. de la SUN OIL CY

(b) Aceite mineral nafténico CIRCO LIGHT de la SUN OIL CY (e) Aceite mineral nafténico CIRCO LIGHT de la SUN OIL CY

(c) Aceite mineral aromático SUNDEX 8180 de la SUN OIL CY * Masilla para el cemento

342938

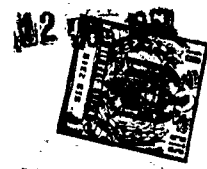
Tabla 4



Aceite secante		Carga creta	Propiedades de la masilla	
(d)	(e)		Naturaleza	Calidad
-	-	640	no endurecible	muy buena
130	-	600	endurecible	muy buena
-	90	800	endurecible	buena
150	-	450	endurecible	muy buena
-	100	400	endurecible	muy buena
90	-	750	endurecible	buena
180	-	270	endurecible	buena
-	130	650	endurecible	muy buena
-	-	500	no endurecible	muy buena
-	-	340	no endurecible	buena
-	-	300	no endurecible	muy buena
-	-	630	no endurecible	demasiado rígida
-	490	280	endurecible	exudación intolerable
-	-	610	no endurecible	demasiado fluida
210	-	140	endurecible	demasiado viva
-	20	890	endurecible	mal unida, quebradiza

OIL CY	(d) Aceite de linaza
IL CY	(e) Aceite de hígado de bacalao
IL CY	* Masilla a la que se han añadido 50 g de trementina mineral por kg de masilla

342938



El examen de la tabla 4 anterior y del diagrama triangular reproducido en la figura III aneja, muestra claramente la zona de composiciones de masillas que constituyen el objeto del invento y proporcionan las propiedades deseadas.

5 En lo que concierne a las composiciones de masillas que se endurecen en la superficie, que se encuentran en la parte derecha de la zona de utilización reivindicada, éstas tienen una consistencia suficientemente blanda para ser aplicadas con ayuda de una pistola apropiada sin adición
10 ulterior de un disolvente.

Por el contrario, la adición de cantidades comprendidas entre 5 y 50 g por kg de masilla, de un disolvente tal como trementina mineral permite la aplicación con pistola de las composiciones de masillas que se endurecen en la su-
15 perficie, que se encuentran en la parte izquierda de la zona de utilización reivindicada.

Ejemplos 50 a 59

Se preparan composiciones de masillas similares a las
20 descritas en los ejemplos precedentes así como otras, a título comparativo, en las cuales se han reemplazado los copolímeros de etileno y propileno y el terpolímero de etileno, propileno y dieno no conjugado por un caucho butílico vendido en el comercio bajo el nombre de POLYSAR
25 BUTYL (Polysar Limited Sarnia).

Se ha medido la resistencia a fluir según un ensayo acelerado que consiste en formar, a partir de las masillas, pirámides cuadriláteras que tienen una base de 25 x 25 mm y una altura de 50 mm. Estas pirámides han sido colocadas
30 en una estufa a 50°C y se ha observado la disminución de su

altura en el transcurso del tiempo, y en particular después de 1 hora, de 3 horas y de 24 horas.

Las composiciones de las masillas y los resultados de los ensayos de fluidez figuran en la Tabla 5 siguiente.

5 Los resultados de estos ensayos ilustran bien la superioridad de las masillas del invento con relación a una masilla a base de caucho butílico.

342938

10.7.67.

- 21 -



Tabla 5

Composición, g	R50	R51	52	53	54	R55	R56	57	58	59
Ejemplos										
Copolímero de etileno y propileno que contiene 47 % de propileno	-	-	100	-	-	-	-	100	-	-
Copolímero de etileno y propileno que contiene 51 % de propileno	-	-	-	100	-	-	-	-	100	-
Royalene 200 (a)	-	-	-	-	100	-	-	-	-	100
Polysar Butyl 100 (b)	100	-	-	-	-	100	-	-	-	-
Polysar Butyl 400 (b)	-	100	-	-	-	-	100	-	-	-
Aceite mineral CIRCO LIGHT	200	200	200	200	200	-	-	-	-	-
Indopol H 100 (c)	-	-	-	-	-	35	35	35	35	35
Indopol L 10 (c)	-	-	-	-	-	35	35	35	35	35
Caolín	-	-	-	-	-	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
Creta	700	700	700	700	700	-	-	-	-	-
Negro de humo	-	-	-	-	-	65	65	65	65	65
Schenectady ST-5115 (d)	-	-	-	-	-	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
Altura de la pirámide, mm	18	25	45	37	35	40	40	45	40	46
Duración de la fluidez	1 h	23	42	35	32	20	27	42	40	42
	3 h	17	39	35	31	15	15	40	40	42
	24 h									34
<p>(a) Terpolímero de etileno, propileno y dieno no conjugado vendido por U.S. RUBBER</p> <p>(b) Cauchos butílicos vendidos por POLYSAR LIMITED SARNIA</p> <p>(c) Polibutenos líquidos vendidos por AMOCO CHEMICALS CORP.</p> <p>(d) Resina politerpénica vendida por SCHENECTADY</p>										

342938

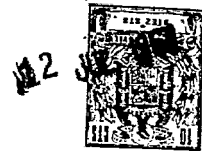
342938

Tabla 5

Ejemplos		R50	R51	52	
Composición, g					
Copolímero de etileno y propileno que contiene 47 % de propileno		-	-	100	
Copolímero de etileno y propileno que contiene 51 % de propileno		-	-	-	
Royalene 200 (a)		-	-	-	
Polysar Butyl 100 (b)		100	-	-	
Polysar Butyl 400 (b)		-	100	-	
Aceite mineral CIRCO LIGHT		200	200	200	
Indopol H 100 (c)		-	-	-	
Indopol L 10 (c)		-	-	-	
Caolín		-	-	-	
Creta		700	700	700	
Negro de humo		-	-	-	
Schenectady ST-5115 (d)		-	-	-	
Altura de la pirámide, mm	Duración de la fluidez	1 h	18	25	45
		3 h	18	23	42
		24 h	17	21	39
<p>(a) Terpolímero de etileno, propileno y dieno no conjugado vendido por U.S. RUBBER</p> <p>(b) Cauchos butílicos vendidos por POLYSAR LIMITED SARNIA</p> <p>(c) Polibutenos líquidos vendidos por AMOCO CHEMICALS CORP.</p> <p>(d) Resina politerpénica vendida por SCHENECTADY</p>					

342938

Tabla 5



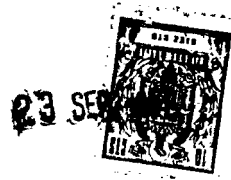
R51	52	53	54	R55	R56	57	58	59
-	100	-	-	-	-	100	-	-
-	-	100	-	-	-	-	100	-
-	-	-	100	-	-	-	-	100
-	-	-	-	100	-	-	-	-
100	-	-	-	-	100	-	-	-
200	200	200	200	-	-	-	-	-
-	-	-	-	35	35	35	35	35
-	-	-	-	35	35	35	35	35
-	-	-	-	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
700	700	700	700	-	-	-	-	-
-	-	-	-	65	65	65	65	65
-	-	-	-	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
25	45	37	35	40	40	45	40	46
23	42	35	32	20	27	42	40	42
21	39	35	31	15	15	40	40	34

ajugado

SARNIA

LS CORP.

342938



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, el día 13 de Julio de 1.966, bajo el nº 30.807, el día 16 de Enero de 1.967, bajo el nº 38.515, el día 2 de Marzo de 1.967, bajo el nº 40.479, y el día 16 de Marzo de 1.967, bajo el nº 41.088, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas caracterizado porque estas masillas están constituidas por elastómeros a base de copolímeros de etileno con propileno y eventualmente un dieno no conjugado, un material de carga, un aceite mineral y eventualmente un aceite secante.

2.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas no endurecibles según la reivindicación 1, caracterizado porque dichas masillas están constituidas por copolímeros de etileno y propileno que tienen una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,1 y 0,6 l/g, medida a 120°C en xileno, un material de carga y un aceite mineral, en proporciones cuyos límites están definidos por la superficie ABCDEFGHI del diagrama triangular reproducido

342938



do en la figura I aneja.

3.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas no endurecibles según la reivindicación 2, caracterizado porque los copolímeros de etileno y propileno tienen una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,1 y 0,3 L/g, medida a 120°C en xileno, y porque las proporciones límites de los constituyentes están definidas por la superficie ABCDEFOP del diagrama triangular reproducido en la figura I aneja.

4.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas no endurecibles según la reivindicación 2, caracterizado porque los copolímeros de etileno y propileno tienen una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,3 y 0,5 L/g, medida a 120°C en xileno, y porque las proporciones límites de los constituyentes están definidos por la superficie MNGI del diagrama triangular reproducido en la figura I aneja.

5.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas no endurecibles según la reivindicación 2, caracterizado porque los copolímeros de etileno y propileno tienen una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,5 y 0,6 L/g, medida a 120°C en xileno, y porque las proporciones límites de los constituyentes están definidas por la superficie AKLH del diagrama triangular reproducido en la figura I aneja.

6.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas según la reivindicación 1, caracterizado porque las masillas se endurecen en la superficie y están constituídas por copolímeros de etileno y propileno que tienen una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,1 y

342938



0,6 L/g, medida a 120°C en xileno, un material de carga y una mezcla que comprende un aceite mineral y un aceite secante en una relación ponderal comprendida entre 99/1 y 1/4, en proporciones cuyos límites están definidos por la superficie ABCDEHIK del diagrama triangular reproducido en la figura II aneja.

7.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas que se endurecen en la superficie según la reivindicación 6, caracterizado porque los copolímeros de etileno y propileno tienen una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,1 y 0,3 L/g, medida a 120°C en xileno, y porque las proporciones límites de los constituyentes están definidas por la superficie ABCDE del diagrama triangular reproducido en la figura II aneja.

8.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas que se endurecen en la superficie según la reivindicación 6, caracterizado porque los copolímeros de etileno y propileno tienen una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,3 y 0,5 L/g, medida a 120°C en xileno, y porque las proporciones límites de los constituyentes están definidas por la superficie AFGHI del diagrama triangular reproducido en la figura II aneja.

9.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas que se endurecen en la superficie según la reivindicación 6, caracterizado porque los copolímeros de etileno y propileno tienen una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,5 y 0,6 L/g, medida a 120°C en xileno, y porque las proporciones límites de los constituyentes están definidas por la superficie IKLM del diagrama triangular reproducido en la figura II aneja.

342938



10.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas no endurecibles según la reivindicación 1, caracterizado porque las masillas están constituidas por terpolímeros de etileno, propileno y dieno no conjugado, un material de carga y un aceite mineral, en proporciones cuyos límites están definidos por la superficie - ABCDEFG del diagrama triangular reproducido en la figura III aneja.

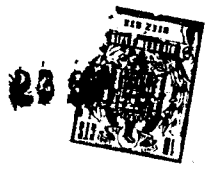
11.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas que se endurecen en la superficie, según la reivindicación 1, caracterizado porque las masillas están constituidas por un terpolímero de etileno, propileno y dieno no conjugado, un material de carga y una mezcla que comprende un aceite mineral y un aceite secante en una relación ponderal comprendida entre 99/1 y 1/4, en proporciones cuyos límites están definidos por la superficie - ABCDEFG del diagrama triangular reproducido en la figura III aneja.

12.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas según las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque los copolímeros a base de etileno y propileno y eventualmente un dieno no conjugado, contienen 25 a 75% en moles y preferentemente 30 a 50% en moles de propileno.

13.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas según las reivindicaciones 10 a 12, caracterizados porque el dieno no conjugado es un dieno alifático no conjugado y en particular pentadieno 1,4, hexadieno 1,4 y hexadieno 1,5.

14.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas según las reivindicaciones 10 a 12, carac

342938



terizados porque el dieno no conjugado es un dieno monocíclico no conjugado y en particular 4-vinil ciclohexeno, 1,3-divinilciclohexano, cicloheptadieno-1,4 y ciclooctadieno-1,5.

5 15.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas según las reivindicaciones 10 a 12, caracterizados porque el dieno no conjugado es un dieno alicíclico no conjugado y en particular dicitropentadieno y norbornadieno.

10 16.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas según las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque el aceite mineral utilizado es un aceite mineral alifático.

15 17.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas según las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque el aceite mineral utilizado es un aceite mineral nafténico.

20 18.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas según las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque el aceite mineral utilizado es un aceite mineral aromático.

 19.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas según las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque el material de carga es creta.

25 20.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas según las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque el material de carga es talco.

30 21.- Procedimiento de fabricación de composiciones de masillas que se endurecen en la superficie según las reivindicaciones 6 y 11, caracterizados porque el a-

342938



ceite secante es aceite de linaza.

22.- Procedimiento de fabricaciones de masillas que se endurecen en la superficie segun las reivindicaciones 6 y 11, caracterizados porque el aceite secante es aceite de hugado de bacalao.

23.- Procedimiento de fabricaciones de masillas que se endurecen en la superficie segun las reivindicaciones 6 y 11, caracterizados porque se auden de 5 a 50 g de un disolvente por kg. de masilla.

24.- Procedimiento de fabricaciones de masillas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antedede, (representado en los dibujos que se acompauan) y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinte y ocho hojas escritas a maquina por una sola cara.

Madrid, 23 SEP. 1967

P.A.

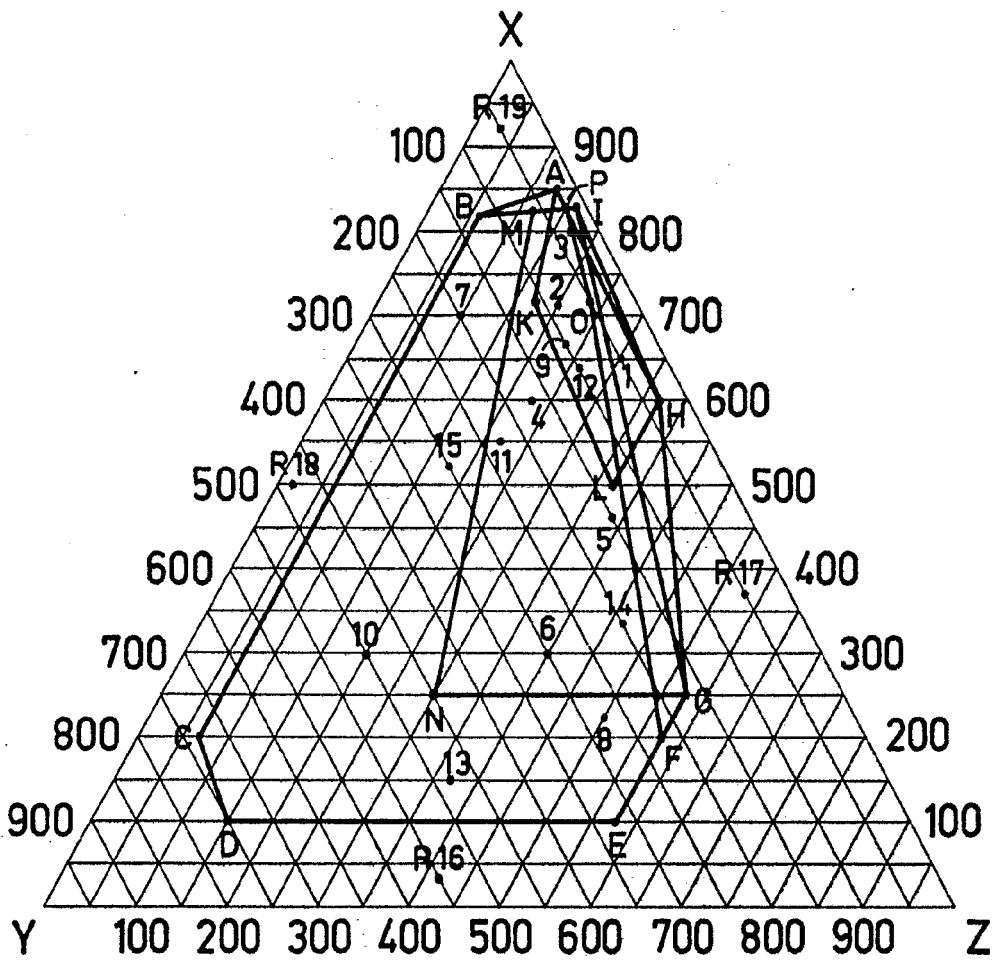
Alberto de Elzaber
Por Poder

342938

12 JUL



Fig. I

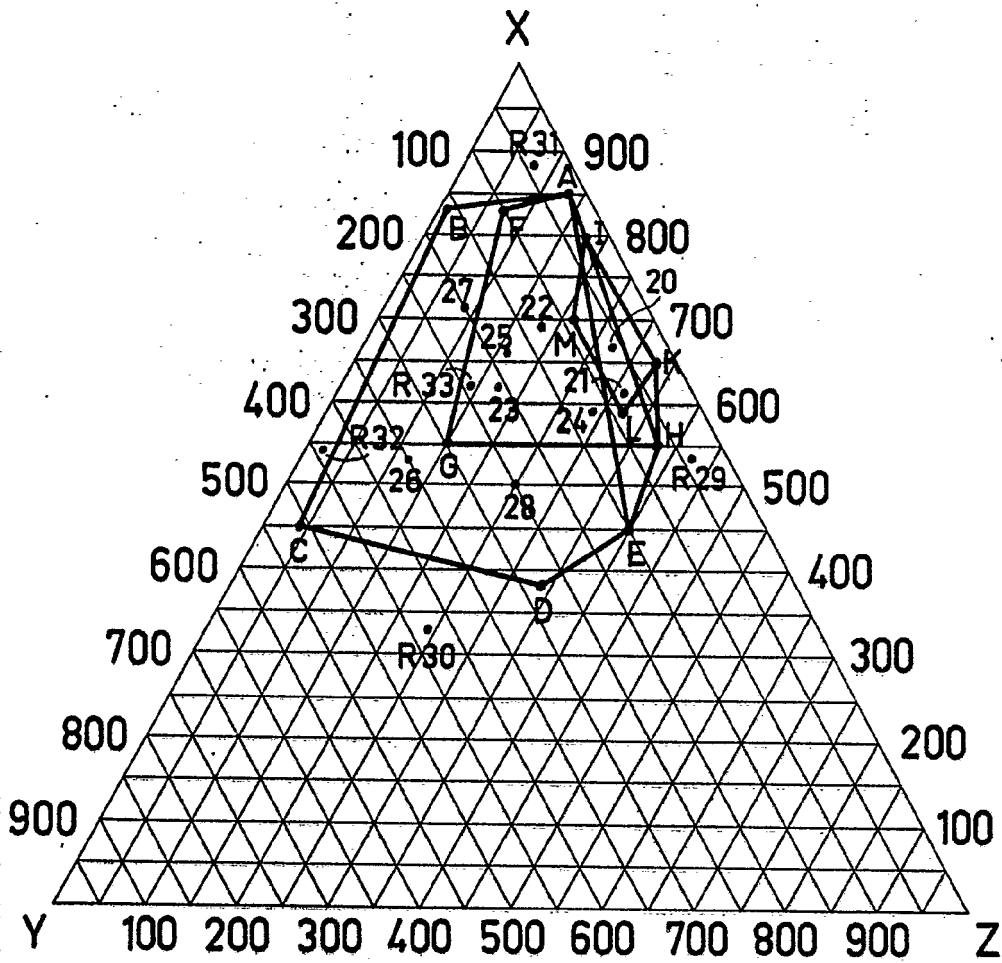


342938

Alberto de Elzabera
Fot. Potosí



Fig. II



342938

Alberto de Solvay
Soc. Anón.

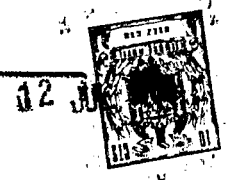
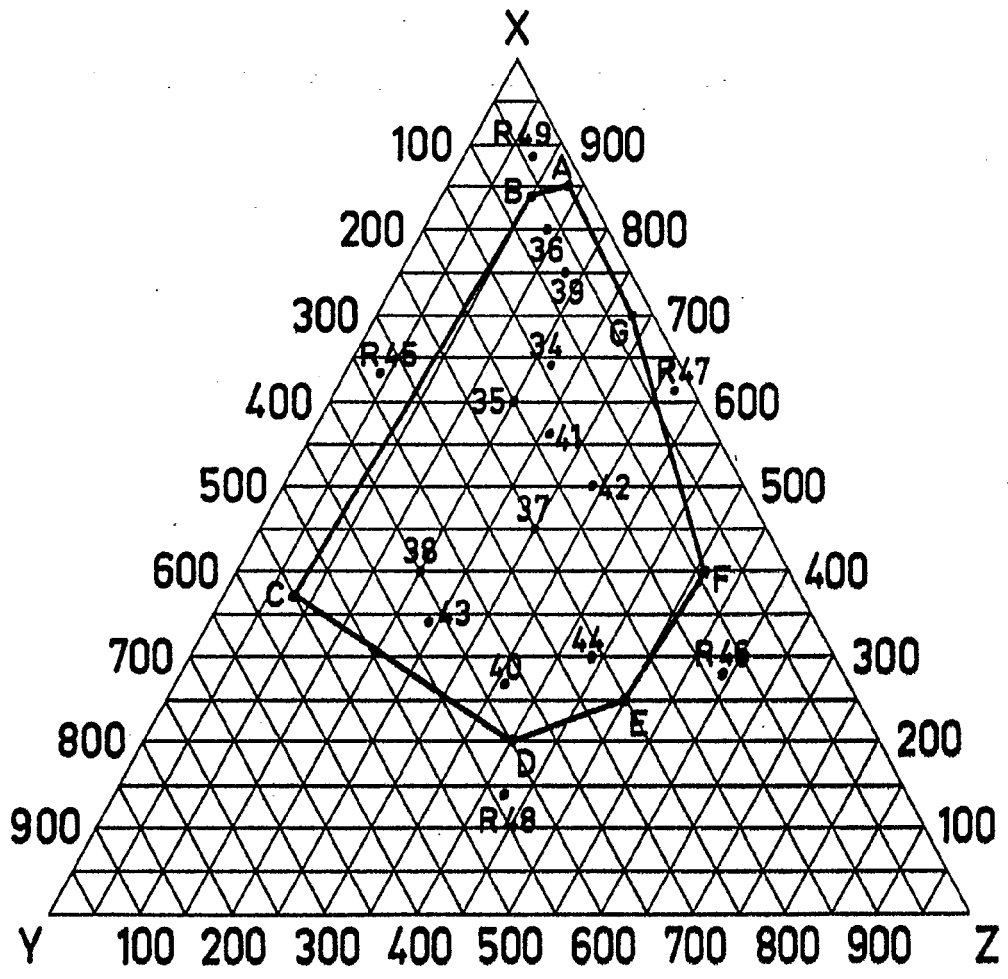


Fig. III



342938

[Handwritten signature]