

P.- 41.943

P 1440 Sp.

369054

2 JUL 1959

Memoria descriptiva



REGISTRACION TECNICA

REGISTRACION DE PATENTES

C-08

D

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN NUEVO CAUCHO TERMOPLASTICO"



La Invención se refiere a un procedimiento para preparar un nuevo caucho termoplástico, a un nuevo caucho termoplástico, a un procedimiento para preparar artículos en que se hace uso de un nuevo caucho termoplástico y a artículos preparados por este procedimiento.

Los cauchos y elastómeros, tanto de origen natural como sintético, necesitan un tratamiento de vulcanización con objeto de obtener propiedades óptimas de potencia elastómera. Mediante la vulcanización, los cauchos se modifican en sus propiedades, irreversiblemente.

La vulcanización puede efectuarse calentando los cauchos en presencia de agentes de vulcanización, por ejemplo azufre, compuestos de azufre y peróxidos, en un molde, por ejemplo, en el que antes de calentar los cauchos se componen, si se desea, con agentes de extensión y reforzantes. Es posible, también, vulcanizar los cauchos por irradiación. Se ha encontrado que, en el moldeo de muchos artículos, utilizando un tratamiento de vulcanización, las pérdidas de caucho vulcanizado pueden ser indebidamente grandes. El material de desecho, que queda de la operación de moldeo, no se puede utilizar, en gran parte, excepto como carga o recuperado para nuevas composiciones de caucho. En otras pala-

17.6.69.



bras, no puede volverse a moldear fácilmente, ya que está en un estado relativamente intratable, respecto a su aptitud para ser trabajado o vuelto a manipular.

5 Los termoplásticos no poseen esta última des
ventaja. El material de desecho, obtenido durante el
transcurso de la formación de piezas por extrusión o mol-
deo, partiendo de un termoplástico, puede, sencillamente,
plastificarse y volverse a utilizar en la misma o dife-
rente operación de extrusión o moldeo. En muchos casos
10 esta puede ser una propiedad sumamente valiosa de una
composición de caucho.

Se han hecho diversos intentos para preparar
cauchos termoplásticos, lo que significa en esta descrip-
ción y las reivindicaciones, que son elastómeros sinté-
15 ticos, que sin ser vulcanizados, tienen, a temperatura
normal, propiedades de resistencia comparables a las de
los vulcanizados convencionales, y son plastificables
reversiblemente.

Debe hacerse notar que una sustancia es un elastómero,
20 si cumple la definición dada en la Publicación Técnica
Especial de la ASTM, nº 184:

"Una sustancia que puede estirarse a tempera-
tura ambiente hasta el doble, por lo menos,
de su longitud original y que, después de ha-
ber sido estirada y suprimido el esfuerzo,

25
17.6.69.



retorna, con fuerza, a aproximadamente su longitud original en un tiempo corto".

Se sabe que el polibutadieno puede convertirse en un caucho termoplástico, carboxilándole y reticulando después las cadenas de polímero carboxilado mediante iones metálicos. El producto de este conocido procedimiento difiere, esencialmente, de un vulcanizado convencional. Posee, a temperatura normal, elevadas propiedades de resistencia y se comporta de forma semejante a un vulcanizado elastómero convencional, haciéndose blando y fácilmente tratable, por calentamiento, y recuperando su resistencia y sus propiedades elastómeras por enfriamiento. En el procedimiento conocido de modificación de polibutadieno, se utilizan, como agentes carboxilantes, ácidos orgánicos que contienen azufre, tales como el ácido tioglicólico, los ácidos α - y β -mercapto propiónico, y el ácido mercapto-succínico, y sales metálicas de ácidos grasos orgánicos, como por ejemplo el estearato de zinc, el oleato de zinc, el oleato de magnesio y el oleato de plomo, preferentemente junto con óxidos metálicos, tales como óxidos de potasio, magnesio, calcio, bario, cadmio, zinc y aluminio, como agentes de reticulación.

Además, se sabe modificar ciertas características de los elastómeros, por ejemplo elevar su punto de fusión.

25
17.6.69.



to de fusión o hacerlas insolubles en determinados disolventes, aplicando un tratamiento análogo al tratamiento de vulcanización mediante calentamiento con azufre o compuestos sulfurados. En este proceso conocido pueden modificarse diversos polímeros, por ejemplo, poliisobutenos, poliisoprenos, polibutadienos y copolímeros de etileno y de propileno, tratándoles con anhídrido maleico y después con óxido de magnesio o de zinc. Estos agentes de tratamiento, el anhídrido dicarboxílico insaturado y el óxido metálico, reaccionan sobre los polímeros en un sentido análogo a la vulcanización.

Actualmente, se ha descubierto que puede prepararse un nuevo caucho termoplástico a partir de poliisopreno, sin vulcanizar este compuesto de partida, utilizando anhídrido maleico y compuestos de metales divalentes de los Grupos 2 y 4 de la Tabla Periódica de los elementos.

De conformidad con la Invención, se proporciona un procedimiento para preparar un nuevo caucho termoplástico, que comprende hacer reaccionar poliisopreno con anhídrido maleico en cantidad comprendida entre el 0,1 y el 20% en peso, calculada sobre el peso de poliisopreno, en ausencia de agua y sin efectuar vulcanización alguna, poniendo en contacto el producto de reacción así obtenido con una sal, por lo menos, de un me-

17.6.69.



tal divalente de los Grupos 2 y 4 de la Tabla Periódica de los elementos, con un ácido graso, saturado o insaturado, que contiene de 10 a 20 átomos de carbono, y/o con compuestos a partir de los que puede ser formada esta
5 sal de metal divalente durante su contacto con el producto de reacción del poliisopreno y el anhídrido maleico, encontrándose presente la sal de metal divalente o un precursor de la misma que contiene metal divalente, en una cantidad equivalente a 0,1 - 50 moles de metal di
10 valente por mol de anhídrido maleico unido.

Mediante la expresión "en ausencia de agua" se entiende la presencia de agua en una cantidad inferior a la que pudiera ser necesaria, al objeto de convertir la cantidad total de anhídrido maleico utilizado para reaccionar con el poliisopreno, en ácido maleico.
15 co. Mediante la expresión "los Grupos 2 y 4 de la Tabla Periódica de los elementos" se entiende los Grupos 2a, 2b, 4a, y 4b de la Tabla Periódica de los elementos, descrita en "Manual de Química y Física", 45ª edición,
20 1964-1965, publicada por la Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, EE.UU., página B-2.

El contenido en anhídrido maleico unido, del aducto de poliisopreno-anhídrido maleico, obtenido por reacción del poliisopreno con el anhídrido maleico, en
25 el procedimiento según la Invención, puede determinarse
17.6.69.

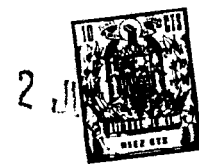


después de la disolución del aducto en un disolvente adecuado, por ejemplo, benceno, por titulación con metilato sódico.

Además, la Invención proporciona un nuevo
5 caucho termoplástico, a base de un aducto de poliisopreno-anhidrido maleico, en el que el anhidrido maleico se encuentra presente en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 20% en peso, calculada sobre el peso de poliisopreno presente en el aducto, junto con un metal di
10 valente, por lo menos, de los Grupos 2 y 4 de la Tabla Periódica de los elementos, en una cantidad comprendida entre 0,1 y 50 moles, por mol de anhidrido maleico unido.

El aducto de poliisopreno-anhidrido maleico
15 puede obtenerse mediante un proceso de disolución. En este proceso se parte de poliisopreno disuelto en un disolvente orgánico adecuado. La solución de poliisopreno puede obtenerse por polimerización, en solución, de isopreno en un disolvente conteniendo uno o más hidrocarburos olefínicos, en particular alquenos aciclicós de 3 a
20 10 átomos de carbono, por ejemplo, propeno, los butenos, los pentenos y los hexenos. Es preferible utilizar una solución de poliisopreno, obtenida mediante polimerización en solución, en la que se parte de una mezcla conteniendo isopreno y mono-olefinas, cuya mezcla se obtie
25

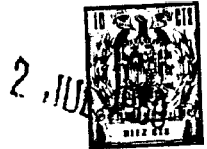
17.6.69.



ne por deshidrogenación de uno o más hidrocarburos con 5 átomos de molécula. Sin embargo, es posible también, utilizar una solución de poliisopreno en metil isobutil cetona o metil etil cetona. Puede añadirse a la solución de poliisopreno un estabilizador adecuado. Se han encontrado eficaces los 2,6-diterciario-4-metil fenol y un derivado quinolínico polimerizado, el Flectol H. Se añade después anhídrido maleico disuelto en un disolvente adecuado y se calienta la solución a 100°C. Se añade entonces, lentamente, un iniciador tipo radical y se deja que la reacción prosiga. El hidróxido de paramentano, el peróxido de benzoilo, el diazo-amino-benceno y el azo-bis-isobutironitrilo, son iniciadores tipo radical, adecuados. Para precipitar el aducto de poliisopreno-anhídrido maleico, se enfría la solución a temperatura ambiente y se añade etanol. El precipitado puede secarse en vacío.

Preferentemente, la reacción de poliisopreno con anhídrido maleico se realiza en fase sólida, a temperatura elevada, alimentando el poliisopreno a un mezclador, sometiéndole a masticación en él a una temperatura comprendida entre 50°C y 300°C, preferiblemente entre 150°C y 250°C, e inyectando al poliisopreno, durante o inmediatamente después de la masticación, una solución de anhídrido maleico, reaccionando la masa de

17.6.69.



poliisopreno con el anhídrido maleico.

Mediante "masticación" del poliisopreno se entiende el someter al poliisopreno a fuerzas de cizallamiento.

5 El tiempo de permanencia en masticación, durante el que se efectúa la formación del aducto, puede variar entre unos 30 segundos y unos 30 minutos, pero el rango efectivo preferido es el comprendido entre 2 y 10 minutos.

10 Pueden utilizarse mezcladores, tales como los de tipo Banbury, así como mezcladores continuos o de tipo más complicado. Un mezclador continuo consta, esencialmente, de una zona de suministro y transporte con un orificio de alimentación, a la que se suministra el poliisopreno y en la que se plastifica, y de una zona de
15 mezclado a través de la cual la masa de polímero es transportada, siendo sometida, simultáneamente, a fuerzas de cizallamiento. Esto hace que la masa de poliisopreno sea masticada y se suministra a esta masa una solución de anhídrido maleico en un disolvente adecuado,
20 cuyo disolvente es dispersado a través de la masa de polímero. Esto ocasiona el que prosiga la reacción del poliisopreno con el anhídrido maleico, después de lo cual puede sacarse el aducto de poliisopreno-anhídrido maleico.
25

17.6.69.



En el procedimiento de reacción del poliisopreno con el anhídrido maleico, ha mostrado ser muy adecuado el uso de un dispositivo de extrusión continuo, de tornillo, como mezclador continuo.

5 El dibujo que se acompaña muestra, esquemáticamente, un ejemplo de un mezclador continuo. Este aparato está provisto de una puerta de alimentación, 1, un orificio de extrusión, 9, y de una abertura de inyección, 7. En el aparato pueden distinguirse diversas
10 zonas, a saber: Una zona de suministro, 2, una zona de transporte, 3, con un tornillo transportador, 6, que tiene un paso constante, una zona de formación de burbujas, 4, y una zona de mezclado, 5, en la que se encuentra presente un eje provisto de elementos mezcladores de
15 forma de rueda dentada, 8. Se suministra el poliisopreno a la puerta de alimentación, 1, y se hace adelantar por medio del tornillo transportador, 6, por la zona de suministro, 2, a través de la zona de transporte, 3, hasta la zona de formación de burbujas, 4. En la zona
20 de transporte, 3, la masa de poliisopreno es plastificada por calentamiento. Mediante la burbuja en la zona de formación de burbujas, 4, la masa se somete a fuerzas de cizallamiento elevadas. Seguidamente la masa de poliisopreno pasa a la zona de mezclado, 5, en la que la masa
25 de poliisopreno se mezcla íntimamente con una solu-

17.6.69.



ción de anhídrido maleico, que es inyectada a través de la abertura de inyección, 7, a la masa de poliisopreno. En la zona de mezclado, 5, el poliisopreno es masticado mediante los elementos mezcladores de forma de rueda dentada, 8, a la vez que está en íntimo contacto con la solución de anhídrido maleico, mediante lo cual el poliisopreno es maleinizado. La temperatura de la masa disminuye, gradualmente, en la zona de mezclado, 5, y el poliisopreno maleinizado se somete, finalmente, a extrusión por el orificio de extrusión, 9.

La masa de poliisopreno se deja reaccionar en el mezclador continuo, con 0,1 phr, por lo menos, (phr= partes en peso por 100 partes en peso de poliisopreno) y no más de 20 phr de anhídrido maleico. El anhídrido maleico se suministra como solución en un disolvente orgánico, por ejemplo, como solución en acetona o cloroformo del 10% en peso al 30% en peso. Se prefiere hacer reaccionar la masa de poliisopreno, con cantidades de anhídrido maleico no superiores a 7,5 phr, o, preferentemente, comprendidas entre 0,5 y 7,5 phr.

Es posible, también, hacer un lote principal de poliisopreno maleinizado, es decir, un poliisopreno que haya reaccionado con más anhídrido maleico del que es deseado para la conversión del producto de reacción así obtenido en un caucho termoplástico. El lote principal.

17.6.69.



pal se diluye, después, con poliisopreno no maleinizado, para ajustar el contenido de anhídrido maleico al valor deseado.

Puede hacerse la suposición de que la malei-
5 nización del poliisopreno continúa según un sistema de reacción de radicales libres. Desde este punto de vista, es de importancia tomar aquellas medidas que puedan tener la tendencia de favorecer la formación de radicales libres. Presumiblemente, la masticación parece ser muy
10 conducente a la formación de radicales libres. Por consiguiente, se prefiere, que el contacto de la solución de anhídrido maleico con el poliisopreno tenga lugar durante, o inmediatamente después, de la masticación de la masa de poliisopreno. Es posible, también, estimular la
15 formación de radicales libres añadiendo a la mezcla de reacción de poliisopreno con anhídrido maleico, un peróxido, una hidrazida o un diazo-compuesto. Tales agentes estimulantes se utilizan normalmente, en una cantidad comprendida entre 0,001 y 0,5 phr. Aunque puede conse-
20 guirse fácilmente, mediante la masticación, la concentración deseada de radicales en la masa de poliisopreno, a veces puede resultar ventajoso, al objeto de aumentar la concentración de radicales libres, emplear agentes es-
25 timulantes de la naturaleza descrita, en la masticación de la masa de poliisopreno. Realizando la reacción de
17.6.69.



maleinización en fase sólida, en un mezclador continuo, se mantiene un rendimiento superior de la masa de poliisopreno y se consigue una producción superior, por unidad de tiempo, con un mezclador continuo dado, utilizando compuestos tales como un peróxido, una hidrazida o un diazo-compuesto, que pueden formar, adicionalmente, radicales libres.

En el procedimiento según la Invención, el producto obtenido haciendo reaccionar poliisopreno con anhídrido maleico, se pone en contacto con una sal, por lo menos, de un metal divalente de los Grupos 2 y 4 de la Tabla Periódica de los elementos, con un ácido graso, saturado o insaturado, que contiene de 10 a 20 átomos de carbono. Las sales que cumplen con esta definición proporcionan, presumiblemente durante su contacto con el aducto de poliisopreno-anhídrido maleico, iones metálicos divalentes que son capaces, probablemente, de reticular las cadenas de polímero maleinizado. Si esto es cierto, el aducto se convierte en un, denominado, ionómero, que tiene las propiedades de un caucho termoplástico, como se definió anteriormente. Las sales de metal divalente pueden emplearse junto con uno o más compuestos metálicos que contienen metales unidos de la misma clase que los presentes en las sales de metal divalente, pero que no son sales de un ácido graso que

17.6.69.



contiene de 10 a 20 átomos de carbono. Las sales de metal divalente pueden emplearse también junto con uno o más compuestos no metálicos, tales como ácidos grasos saturados o insaturados, que contengan de 10 a 20 átomos de carbono o derivados de los mismos. Sin embargo, también es posible utilizar, en lugar de las sales de metal divalente, sus precursores, que son compuestos a partir de los que pueden formarse estas sales de metal divalente durante su contacto con el aducto de poliisopreno-anhidrido maleico. El aducto de poliisopreno-anhidrido maleico se convierte en un material de caucho que no muestra las propiedades termoplásticas necesarias para la producción de artículos que tienen una estabilidad de forma satisfactoria, cuando se pone en contacto con uno o más compuestos que contienen, simultáneamente, uno o más metales divalentes unidos del mismo tipo que los presentes en las sales de metal divalente, pero no, como mínimo, un grupo hidrocarbiloxi de 10 a 20 átomos de carbono. No tiene lugar la conversión del aducto de poliisopreno-anhidrido maleico en un caucho termoplástico, según se ha definido anteriormente, cuando el aducto se pone en contacto con uno o más compuestos que contienen, simultáneamente, uno o más grupos hidrocarbiloxi de 10 a 20 átomos de carbono, pero no, como mínimo, un metal divalente unido, de los Grupos 2 y 4 de la Tabla 17.6.69.



bla Periódica de los elementos. La Invención se basa en el conocimiento de que puede obtenerse un caucho ter moplástico, que puede tratarse en las instalaciones con vencionales adecuadas para el tratamiento de elastómeros y termoplásticos, a partir de un aducto de poliisopreno-
5 anhídrido maleico, poniéndole en contacto con uno o más compuestos que contienen, simultáneamente, uno o más metales divalentes unidos, de los Grupos 2 y 4 de la Tabla Periódica de los elementos y uno o más grupos hidrocar-
10 boiloxi de 10 a 20 átomos de carbono. Se prefiere la pre sencia de derivados de ácidos grasos, saturados e insaturados, conteniendo de 10 a 20 átomos de carbono, duran te este contacto.

Es preferible utilizar, como sales de metal
15 divalente, sales de zinc y de plomo de ácidos grasos, sa turados e insaturados, que contienen de 10 a 20 átomos de carbono, en particular las de ácido esteárico y de ácido oleico. Los precursores preferidos de las sales de metal divalente, son los óxidos de los metales diva-
20 lentes y los ácidos grasos correspondientes. Como óxidos, pueden utilizarse el óxido de zinc y el óxido de plomo y como ácidos grasos se prefieren el ácido esteárico y el ácido oleico. En lugar de los óxidos de metal divalen te pueden utilizarse los correspondientes carbonatos,
25 acetatos y oxalatos de metal divalente.

17.6.69.



La sal de metal divalente o el precursor de la misma que contiene el metal divalente, debe emplearse, en el procedimiento conforme a la Invención, en una cantidad equivalente a 0,1 - 50 moles, preferiblemente de 0,3 a 15 moles, de metal divalente por mol de anhídrido maleico unido, presente en el aducto de poliisopreno-anhídrido maleico. Si se emplea un ácido graso, su cantidad se encuentra, preferentemente, entre el 1 y el 20% en peso, en particular entre el 3 y el 5% en peso, calculado sobre el peso de poliisopreno.

Las sales de metal divalente y sus precursores pueden ser puestos en contacto con el aducto de poliisopreno-anhídrido maleico, en fase sólida, en un mezclador, tal como un mezclador Banbury o un molino de dos rodillos. Pueden incorporarse a la mezcla diversas cargas empleadas habitualmente, tales como cargas reforzantes, por ejemplo negro de carbón, tal como el HAF (negro de carbón de horno, para abrasión elevada), el ISAF (negro de carbón de horno para una super-abrasión intermedia), y el SAF (negro de carbón de horno para super-abrasión); cargas no reforzantes, por ejemplo blanco de España; y aceites extensores. Los ingredientes se mezclan, conjuntamente, hasta que se obtiene una dispersión homogénea. Según sea el compuesto de metal divalente utilizado, la temperatura de mezclado puede variar entre 50 y 17.6.69.



250°C.

Entre los derivados de ácidos grasos, saturados e insaturados, que contienen de 10 a 20 átomos de carbono, que pueden emplearse junto con las sales de metal divalente y sus precursores, las amidas de estos ácidos grasos, por ejemplo ácido esteárico y ácido oleico, muestran el efecto de mejorar las propiedades de resistencia y la capacidad de tratamiento del caucho termoplástico, obtenido del poliisopreno, vía su aducto con el anhídrido maleico, con una sal, al menos, de metal divalente y/o sus precursores solos. Los mejores resultados se obtienen utilizando estas amidas en una cantidad comprendida entre 1 y 20 phr, y en particular, entre 3 y 10 phr.

El caucho termoplástico obtenido mediante el procedimiento conforme a la Invención, puede ser tratado, al objeto de preparar diversos artículos que pueden obtenerse, de las formas conocidas "per se", partiendo de caucho vulcanizado o termoplásticos. Así pues pueden obtenerse mediante moldeo y extrusión, películas, fibras, espumas, laminados, perfiles, tubos, material de aislamiento, y absorbentes de golpes.

Los siguientes Ejemplcs ilustran la Invención.

Ejemplo I

25
17.6.69.

Con objeto de preparar un aducto de poliiso-



preno-anhídrido maleico, se hizo uso de un mezclador continuo, como se ha descrito anteriormente y está ilustrado en el dibujo. La longitud del mezclador fue de 21,5 veces el diámetro D. Las diversas zonas de mezclador, la zona de suministro, 2, la zona de transporte, 3, la zona de burbuja, 4, y la zona de mezclado, 5, tenían una longitud de $1,5xD$, $7xD$, $1xD$ y $12xD$, respectivamente. El tornillo transportador, 6, tenía una relación de compresión de 1:1,5.

Se llevó a la puerta de alimentación, 1, una alimentación en forma de tiras, de cis 1,4-poliisopreno. El cis 1,4-poliisopreno tenía un contenido en cis 1,4, del 92% y una viscosidad intrínseca (V.I.) de 6 dl/g. Se inyectó a través de la abertura de inyección, 7, una solución de 1 parte en peso de anhídrido maleico (MA) en 4 partes en peso de acetona.

En la zona de transporte, 3, del mezclador continuo, la masa de poliisopreno se calentó a una temperatura de 230°C . Después que la masa de poliisopreno plastificada hubo pasado la zona de burbuja, 4, entró en la zona de mezclado, 5, en la que la solución de anhídrido maleico, inyectada a través de la abertura de inyección 7, se mezcló íntimamente con la masa de poliisopreno caliente, que se sometió a masticación mediante los elementos mezcladores, de forma de rueda dentada, 8. En la

17.6.69.



zona de mezclado,5, la temperatura de la masa de poliisopreno descendió, gradualmente, desde 230°C hasta 190°C, durante un tiempo de residencia medio de 7 minutos, en el que el poliisopreno fue maleinizado. El poliisopreno maleinizado se sacó por el orificio de extrusión,9 y seguidamente se enfrió gradualmente desde 190°C a temperatura ambiente.

Se prepararon tres aductos de poliisopreno-anhidrido maleico, con contenidos en MA de 0,7, 2,1 y 4,2 phr (phr = partes en peso por 100 partes en peso de poliisopreno), con una viscosidad intrínseca (V.I.) de 1,7, 1,8 y 2,0 dl/g, respectivamente.

Todos los valores de la viscosidad intrínseca, mencionados en este Ejemplo y los descritos después, se determinaron en tolueno, a 25°C.

Partiendo de un aducto de poliisopreno-anhidrido maleico (IRMA) con un contenido en MA de 0,7 phr y una V.I. de 1,7 dl/g, se hicieron cuatro composiciones, mezclando los ingredientes en un Plastografo Brabender (contenido de la taza: 60 gramos; velocidad: 56 r.p.m.) como se describe en Rubber Age, Vol. 90, nº 4, Enero, 1962, páginas 611-617, de conformidad con el esquema de mezclado que se indica en la Tabla I. Los ingredientes y las cantidades en que se mezclaron, se mencionan en la Tabla II. Las composiciones obtenidas se indican en las

17.6.69.



Tablas I y II, mediante los números 1, 2, 3 y 4. Partiendo de estas composiciones 1, 2, 3 y 4, se hicieron planchas que tenían un espesor de 2,5 mm, según ASTM D15, en las siguientes condiciones: tiempo: 5 minutos; 5 temperatura: 150°C. Las propiedades de las composiciones mencionadas en la Tabla II, se determinaron según ASTM D412 (troquel C).

Los valores mencionados en la Tabla II muestran que la adición de óxido de zinc, solamente, o de 10 ISAF, solamente, al aducto de poliisopreno-anhidrido maleico, no convirtió a éste en material de caucho, que tenía propiedades de resistencia satisfactorias. Fue imposible preparar artículos que tuvieran una estabilidad de forma satisfactoria, partiendo de las composiciones 15 1 y 3. Sin embargo, utilizando óxido de zinc junto con ácido esteárico, el aducto fue convertido en un producto de caucho que tenía las mismas propiedades de resistencia que las de un vulcanizado, aunque no estaba vulcanizado. El empleo de la carga reforzante ISAF, junto 20 con óxido de zinc y ácido esteárico dio por resultado una composición, 4, que mostró propiedades de resistencia mejoradas, en comparación con la composición 3.

17.6.69.

17.6.69.

Tabla I

Esquema de mezclado utilizando un Plastografo Brabender

Para cada composición: tiempo total de mezclado 20 minutos
temperatura de mezclado 180°C.

Composición nº	Tiempo en min.			
	1	2	3	4
IPMA (MA: 0,7 phr y V.I.: 1,7 dl/g) añadido después de	0	0	0	0
Oxido de zinc, añadido después de	1	1	-	-
Acido esteárico, añadido después de	-	1- $\frac{1}{2}$	-	1- $\frac{1}{2}$
ISAF, añadido después de	-	-	1	2



17.6.69.

Tabla II

Composición		1	2	3	4
IRMA (MA: 0,7 phr y I.V. 1,7 dl/g)	phr	100	100	100	100
Oxido de zinc	phr	5	5	0	5
Acido esteárico	phr	0	3	0	3
ISAF	phr	0	0	48	48
<u>Planchas comprimidas durante 5 min.</u>					
<u>a 150°C</u>					
Resistencia a la reacción	kg/cm ²	<1	40	<1	150
Módulo, 500%	"	<1	5	<1	90
Alargamiento a la rotura	%	730	1000	750	600
Deformación permanente por tracción a la rotura	"	>100	20	>100	27

2 JUN





2, III

Ejemplo II

Se preparó de la misma manera descrita en el Ejemplo I, un aducto de poliisopreno-anhidrido maleico (IRMA) que tenía un contenido en MA de 0,7 phr y una
5 V.I. de 1,7 dl/g. Partiendo de este aducto se hicieron diversas composiciones utilizando un molino mezclador de dos rodillos, A, o un mezclador interno junto con un molino laminador de dos rodillos, B.

El molino mezclador de dos rodillos, A, tenía una capacidad de unos 200 gramos. Los rodillos tenían una longitud de 20 cm y un diámetro de 8 cm. El
10 rodillo frontal se hizo funcionar a una velocidad de 14 r.p.m.. La relación de fricción de los rodillos ascendió a 1:1,2.

El mezclador interno era del tipo Banbury (fabricado por Werner Pfleiderer, tipo CK2UK) y tenía una capacidad de unos 2 litros. Los tornillos amasadores del mezclador giraban con una relación de fricción de
15 1:1,1, teniendo, el que se hacía mover, una velocidad de 95 r.p.m. Durante el mezclado de los ingredientes se mantuvo una presión de apisonado de 5 kg/cm². Después de mezclar se vertió la mezcla y se laminó por medio del molino laminador de dos rodillos, B.

El molino laminador de dos rodillos, B, tenía una capacidad de unos 4 kg. Los rodillos tenían una longitud de 70 c, y un diámetro de 30 cm. Los dos rodillos
25
17.6.69.



llos giraban con una relación de fricción de 1:1,4, en la que el rodillo trasero se hizo funcionar a una velocidad de 20 r.p.m.

Los ingredientes fueron mezclados conforme al esquema de mezclado que se indica en la Tabla III.

5 Los ingredientes y las cantidades en que fueron mezclados, se mencionan la Tabla IV. Las composiciones obtenidas se indican en las Tablas III y IV, por números. Partiendo de estas composiciones se hicieron planchas de

10 2,5 mm. de espesor, conforme a ASTM D15, en las siguientes condiciones: Tiempo: 10 minutos; temperatura: 115°C. Excepto la dureza, las propiedades de las composiciones mencionadas en la Tabla IV se determinaron según ASTM

15 D412 (troquel C). La dureza se determinó según ASTM, D2240-64T.

17.6.69.

17.6.69.

TABLA III

Esquema de mezclado

Composición nº	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	Ingredientes añadidos después de un tiempo (min.) de													
IRMA =	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Estearoilamida	-	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1	1	-	1	-	-	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	-
Acido esteárico	1	4	$\frac{1}{2}$	-	3	3	3	1	3	-	-	-	-	-
Oxido de Zinc	3	6	2	$\frac{1}{2}$	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oxido de magnesio	-	-	-	-	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-
Oxido de calcio	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-
Oxido de plomo	-	-	-	-	-	-	-	1	3	-	-	-	-	-
Estearato de zinc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-
Estearato de calcio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	-	-
Estearato de magnesio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
Estearato de plomo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Negró (HAF)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Vertido después de un tiempo (min.) de	-	-	3	$\frac{1}{4}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tiempo total de mezclado (min) en molino de dos rodillos, A	11	9	-	-	9	11	13	15	12	19	9	16	15	11
Temperatura de mezclado (°C) en el molino de dos rodillos, A	110	110	-	-	150	150	150	150	150	135	180	180	150	155
Temp. de vertido (°C)	-	-	160	160	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



17.6.69.

TABLA III (continuación)

Esquema de mezclado

Composición nº	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
IRMA =	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Estearoilamida	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Acido esteárico	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Oxido de zinc	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Oxido de magnesio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oxido de calcio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oxido de plomo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Estearato de zinc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Estearato de calcio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Estearato de magnesio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Estearato de plomo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Negro (HAF)	-	-	-	-	-	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2

Vertido después de un tiempo (min.) de	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Tiempo total de mezclado (min) en molino de dos rodillos, A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Temp. de mezclado (°C) en el molino de dos rodillos, A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Temp. de vertido (°C)	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150



17.6.69.

TABLA IV

Composición No.	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
IRMA =	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Estearoilamida	"	0	5	5	5	5	5	5	0	5	0	0	5	0
Acido esteárico	"	3	3	0	3	3	3	3	3	0	0	0	0	0
Oxido de zinc	"	5	5	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Oxido de magnesio	"	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0	0	0	0
Oxido de calcio	"	0	0	0	0	0	0	1,7	0	0	0	0	0	0
Oxido de plomo	"	0	0	0	0	0	0	13,8	13,8	0	0	0	0	0
Estearato de zinc	"	0	0	0	0	0	0	0	0	38,6	0	0	0	0
Estearato de calcio	"	0	0	0	0	0	0	0	0	0	37	37	0	0
Estearato de magnesio	"	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18	0
Estearato de plomo	"	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12,5
Negro (HAF)	"	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Planchas comprimidas durante 10 min. a 170°C

Resistencia a la tracción	50	125	125	25	125	53	50	80	110	30	30	74	135	150
Módulo, 300%	"	9	10	10	5	10	9	12	7	11	8	19	14	16
Módulo, 500%	"	17	16	16	10	16	17	25	13	20	11	-	22	26
Módulo, 700%	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16	-	40	52
Alargamiento a la rotura %	810	1040	1040	910	1040	700	600	980	950	1050	330	930	940	930
Deformación permanente a la rotura	"	20	15	15	14	15	11	5	6	19	132	4	41	23
Dureza Shore A =	17	28	28	16	28	13	22	20	27	23	15	28	32	24



17.6.69.

TABLA IV (Continuación)

Composición No.	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
IRMA =	phr 100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Estearoilamida	" 0	5	7 $\frac{1}{2}$	10	15	0	1	3	5	7 $\frac{1}{2}$	10	15
Acido esteárico	" 3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Oxido de zinc	" 5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Oxido de magnesio	" 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Oxido de calcio	" 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Oxido de plomo	" 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Estearato de Zinc	" 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Estearato de calcio	" 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Estearato de magnesio	" 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Estearato de plomo	" 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Negro (HAF)	" 0	0	0	0	0	50	50	50	50	50	50	50

Planchas comprimidas

durante 10 min. a 110°C

Resistencia a la tracción kg/cm ² 50	125	135	135	95	80	165	190	200	165	155	110	130
Módulo, 300%	" -	" -	" -	" -	" -	" -	" -	" -	" -	" -	" -	" -
Módulo, 500%	" 13	16	20	15	20	110	135	150	105	110	90	90
Módulo, 700%	" -	" -	" -	" -	" -	" -	" -	" -	" -	" -	" -	" -
Alargamiento a la rotura	% 710	1040	1000	950	900	700	700	700	700	650	600	700
Deformación permanente a la rotura	" 20	15	15	20	25	30	20	30	25	30	35	35
Dureza	°Shore A= 17	28	22	32	35	40	50	53	52	55	57	53





Las composiciones números 5, 6, 9-18 fueron hechas utilizando el molino mezclador de dos rodillos, A. Las composiciones números 7, 8, 19-30 se hicieron utilizando un mezclador interno del tipo Banbury, junto con
5 el molino laminador de dos rodillos, B.

De los valores mencionados en la Tabla IV se aprecia que el poliisopreno pudo convertirse en productos de caucho que tenían propiedades de resistencia comparables con las de un vulcanizado, sin vulcanizar
10 las composiciones dadas en la Tabla, utilizando anhídrido maleico y estearatos de zinc, calcio, magnesio y plomo, o los correspondientes óxidos, junto con ácido esteárico. Además, la Tabla IV demuestra el efecto sinérgico de la estearoilamida sobre las propiedades de resistencia de los productos, cuando se emplea en una cantidad no superior a 20 phr y junto con uno o más compuestos que contienen, simultáneamente, un metal divalente tal como el zinc y un grupo hidrocarbóiloxi, como el grupo estearoiloxi. Si se empleó la estearoilamida junto
15 con óxido de zinc, sin ácido esteárico (composición nº 8), las propiedades de resistencia del producto de caucho no fueron satisfactorias. Cuando se emplearon más de 20 phr de estearoil amida, se apreció que actuaba como plastificante.
20

17.6.69.



Ejemplo III

Se preparó de la misma manera descrita en el Ejemplo I un aducto de poliisopreno-anhidrido maleico (IRMA) que tenía un contenido en MA de 0,7 phr y una I.V. de 1,7 dl/g. A partir de este aducto se hicieron varias composiciones, añadiendo óxido de zinc y un ácido graso al aducto, después de 1 y $1\frac{1}{2}$ minutos y mezclando estos ingredientes en un Plastografo Brabender (contenido de la taza: 60 gramos; velocidad: 56 r.p.m.) como se describe en Rubber Age, vol. 90, Nº 4, Enero 1962, páginas 611-617, a una temperatura de mezclado de 130°C. Como ácidos grasos se utilizaron ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, y ácido láurico. Los ingredientes, las cantidades en que se mezclaron y los tiempos totales de mezclado, se indican en la Tabla V. Las composiciones obtenidas están indicadas en esta Tabla, mediante número. Partiendo de estas composiciones se hicieron planchas de un espesor de 2,5 mm, según ASTM D15, en las condiciones siguientes: Tiempo: 5 minutos; temperatura: 150°C. Excepto la dureza, las propiedades de las composiciones mencionadas en la Tabla V se determinaron según ASTM D412 (troquel C). La dureza se determinó según ASTM D 2240-64T

17.6.69.

17.6.69.

TABLA V

Composición nº	31	32	33	34	35	36
IRMA	100	100	100	100	100	100
Oxido de zinc	phr 5	5	5	5	5	5
Acido esteárico	" 0	3	3	0	0	0
Acido Oleico	" 0	0	0	3	0	0
Acido palmítico	" 0	0	0	0	2,7	0
Acido láurico	" 0	0	0	0	0	2,1
Tiempo total de mezclado	mins. 9	26	20	13,5	12,5	9

Planchas comprimidas durante

5 mins. a 150°C

Resistencia a la tracción	kg/cm ²	2,5	200	140	110	130	160
Módulo, 300%	"	1	20	14	13	18	19
Módulo, 500%	"	1	43	28	27	44	44
Alargamiento a la rotura	%	2600	950	900	860	860	850
Deformación permanente a la rotura	"	-	-	8	5	8	7
Dureza	Shore A	1	35	28	27	31	29

2 JUN





De los valores mencionados en la Tabla V se aprecia que la adición de un ácido graso distinto del ácido esteárico, como por ejemplo el ácido oleico, el ácido palmítico y el ácido láurico, junto con óxido de zinc, a un aducto de poliisopreno-anhidrido maleico, da como resultado productos de caucho termoplástico, que tienen propiedades de resistencia mejoradas, comparables con las de los productos de caucho obtenidos convirtiendo el aducto con óxido de zinc y ácido esteárico.

10 Ejemplo IV

Este ejemplo demuestra el efecto del contenido en MA del aducto IRMA sobre las propiedades de resistencia de los productos obtenidos poniendo en contacto el aducto con estearoil amida, óxido de zinc, ácido esteárico y negro HAF.

Se prepararon de la misma manera descrita en el Ejemplo I, tres aductos IRMA que tenían contenidos en MA de 0,7, 2,1 y 4,2 phr y valores de la V.I. de 1,7, 1,8 y 2,0 dl/g, respectivamente.

20 Las composiciones se prepararon utilizando un mezclador interno como el descrito en el Ejemplo II, junto con un molino laminador de dos rodillos, como el indicado por B, en el Ejemplo II.

25 Los ingredientes se mezclaron de conformidad con el esquema de mezclado indicado en la Tabla VI, 17.6.69.



y las cantidades en que se mezclaron se mencionan en la Tabla VII.

Tabla VI

	IRMA añadido después	0 min.
5	Estearoil amida añadida después de	$\frac{1}{2}$ min.
	Acido esteárico añadido después de	$1\frac{1}{2}$ min.
	Oxido de zinc añadido después de	$1\frac{1}{2}$ min.
10	Negro HAF añadido después de	$1\frac{1}{2}$ min.
	Vertido después de	4 min.
	Temperatura de vertido	195°C

Partiendo de las composiciones obtenidas, se hicieron planchas de 2,5 mm de espesor según ASTM D 15, en las condiciones siguientes: Tiempo: 15 min.; temperatura: 110°C. Excepto la dureza, las propiedades de las composiciones mencionadas en la Tabla VII se determinaron según ASTM D412 (troquel C). La dureza se determinó según ASTM D 2240-64T.

17.6.69.



TABLA VII

Composición n.º	31	32	33
IRMA	phr 100	100	100
Contenido en MA, en el IRMA	" 0,7	2,1	4,2
Estearoil amida	phr 5	5	5
Oxido de zinc	" 5	5	5
Acido esteárico	" 3	3	3
Negro HAF	" 50	50	50
<u>Planchas comprimidas durante 15 min.</u>			
<u>a 110°C</u>			
Resistencia a la tracción	kg/cm ² 155	180	130
Módulo, 300%	" 60	105	-
Módulo, 500%	" 105	170	-
Alargamiento a la rotura	% 800	520	290
Deformación permanente a la rotura	" 30	16	4
Dureza	°Shore A 53	64	73

17.6.69.



2 1969

La Tabla VII muestra que el empleo de anhídrido maleico en cantidades comprendidas entre 0,5 y 7,5 phr conducen a resultados óptimos, respecto a las propiedades de resistencia del caucho termoplástico preparado.

Ejemplo V

Este Ejemplo demuestra las propiedades de flujo de las composiciones 6 y 18 mencionadas en la Tabla IV, a diversas temperaturas. Las propiedades de flujo se determinaron por medio del Aparato de ensayo Instron, según se describe en el Boletín de ASTM, 232, Septiembre de 1958. El Aparato de ensayo Instron tenía un tubo capilar que tenía una relación de longitud a diámetro de 40 y un ángulo de entrada de 90°. Los resultados de los ensayos están resumidos en la Tabla VIII.

17.6.69.

17.6.69.

TABLA VIII

Composición nº	6		10		18		6		100		18	
	Velocidad de cizalladura (seg ⁻¹)											
a 125°C; Viscosidad aparente (poises) de	3 x 10 ⁵	3 x 10 ⁶	2 x 10 ⁵	2 x 10 ⁶	2 x 10 ⁵	2 x 10 ⁶	1 x 10 ⁵	1 x 10 ⁷	5 x 10 ⁴	5 x 10 ⁶	5 x 10 ⁴	5 x 10 ⁶
a 150°C; Viscosidad aparente (poises) de	2,5 x 10 ⁶	2,5 x 10 ⁶	1,5 x 10 ⁵	1,5 x 10 ⁶	1,5 x 10 ⁵	1,5 x 10 ⁶	5 x 10 ⁴	5 x 10 ⁶	3 x 10 ⁴	3 x 10 ⁶	3 x 10 ⁴	3 x 10 ⁶
a 175°C; Viscosidad aparente (poises) de	2,5 x 10 ⁵	2,5 x 10 ⁶	8 x 10 ⁴	8 x 10 ⁶	8 x 10 ⁴	8 x 10 ⁶	4 x 10 ⁴	4 x 10 ⁶	2 x 10 ⁴	2 x 10 ⁶	2 x 10 ⁴	2 x 10 ⁶
a 200°C; Viscosidad aparente (poises) de	1 x 10 ⁵	1 x 10 ⁶	4,5 x 10 ⁴	4,5 x 10 ⁵	4,5 x 10 ⁴	4,5 x 10 ⁵	3 x 10 ⁴	3 x 10 ⁶	1,0 x 10 ⁴	1,0 x 10 ⁶	1,0 x 10 ⁴	1,0 x 10 ⁶





De los valores mencionados en la Tabla VIII se desprende que las composiciones 6 y 18 tenían las propiedades de flujo de un termoplástico a temperaturas de 125°C y superiores. Esto significa que estas composiciones pueden ser sometidas a tratamiento en las instalaciones convencionales, adecuadas para el tratamiento de termoplásticos. Después de enfriar, las composiciones recuperaron sus propiedades de resistencia y elasticidad, como se menciona en la Tabla IV.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 4 de Julio de 1.968, bajo el número 31.986/68, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

17.6.69.



REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para preparar un nuevo caucho termoplástico, que comprende hacer reaccionar poliisopreno, con anhídrido maleico en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 20% en peso, calculada sobre el peso de poliisopreno, en ausencia de agua y sin efectuar vulcanización alguna, poniendo en contacto el producto de reacción así obtenido, con una sal, por lo menos, de un metal divalente de los Grupos 2 y 4 de la Tabla Periódica de los elementos, con un ácido graso, saturado o insaturado, que contiene de 10 a 20 átomos de carbono, y/o con compuestos a partir de los que puede formarse esta sal de metal divalente, durante su contacto con el producto de reacción del poliisopreno y el anhídrido maleico, estando presente la sal de metal divalente o un precursor de la misma que contiene metal divalente, en una cantidad equivalente a 0,1 - 50 moles de metal divalente por mol de anhídrido maleico unido.

2.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el que se hace reaccionar poliisopreno con anhídrido maleico, alimentando el poliisopreno a un mezclador, sometiendo a masticación el poliisopreno en éste a una temperatura comprendida entre 50°C y 300°C, e inyectando al poliisopreno durante la masticación o inmediatamente



después de ella, una solución de anhídrido maleico, reaccionando el poliisopreno con el anhídrido maleico.

3.- Un procedimiento, según la reivindicación 2, en el que se utiliza como mezclador, un mezclador continuo, preferiblemente un extrusor, de tornillo.

4.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 2 ó 3, en el que el poliisopreno es masticado en el mezclador a una temperatura comprendida entre 150°C y 250°C.

5.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2-4, en el que el tiempo de permanencia en masticación, durante el que se forma el aducto de poliisopreno-anhídrido maleico, está comprendido entre 30 segundos y 30 minutos, preferentemente entre 2 y 10 minutos.

6.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el poliisopreno reacciona con anhídrido maleico en una cantidad no superior al 7,5% en peso, calculada sobre el peso de poliisopreno.

7.- Un procedimiento, según la reivindicación 6, en el que el poliisopreno reacciona con anhídrido maleico en una cantidad comprendida entre el 0,5 y el 7,5% en peso, calculada sobre el peso de poliisopreno.

8.- Un procedimiento, según cualquiera de

25
17.6.69.



las reivindicaciones 1-7, en el que la reacción de maleinización se efectúa en presencia de un compuesto que produce, adicionalmente, radicales libres.

5 9.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el aducto de poliisopreno-anhidrido maleico, se pone en contacto con una sal de zinc o de plomo de un ácido graso, saturado o insaturado, que contiene de 10 a 20 átomos de carbono.

10 10.- Un procedimiento, según la reivindicación 9, en el que se emplea como sal de zinc o de plomo, un estearato...u oleato de zinc o plomo.

15 11.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el aducto de poliisopreno-anhidrido maleico se pone en contacto con un óxido de un metal divalente de los Grupos 2 y 4 de la Tabla Periódica de los elementos, por lo menos, y con un ácido graso, por lo menos, saturado o insaturado, que contiene de 10 a 20 átomos de carbono.

20 12.- Un procedimiento, según la reivindicación 11, en el que se emplea, como óxido de metal divalente, un óxido de zinc o plomo.

13.- Un procedimiento, según la reivindicación 11, en el que se emplea como ácido graso, ácido esteárico o ácido oleico.

25 14.- Un procedimiento, según cualquiera de
17.6.69.



las reivindicaciones 1-13, en el que se emplea la sal de metal divalente o el precursor de la misma que contiene metal divalente, en una cantidad equivalente a 0,3 - 15 moles de metal divalente, por mol de anhídrido maleico
5 unido.

15.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 11 ó 13, en el que se emplea el ácido graso en una cantidad comprendida entre el 1 y el 20% en peso, calculada sobre el peso de poliisopreno.

10 16.- Un procedimiento, según la reivindicación 15, en el que se emplea el ácido graso en una cantidad comprendida entre el 3 y el 5% en peso, calculada sobre el peso de poliisopreno.

15 17.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1-16, en el que el aducto de poliisopreno-anhídrido maleico se pone en contacto no solo, por lo menos, con una sal de metal divalente o su precursor, si no también, por lo menos, con una amida de un ácido graso, saturado o insaturado, que contiene de 10 a 20
20 átomos de carbono.

18.- Un procedimiento, según la reivindicación 17, en el que se emplea la amida del ácido esteárico.

25 19.- Un procedimiento, según la reivindicación 17, en el que se emplea la amida del ácido oleico.
17.6.69.



20.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 17-19, en el que la amida del ácido graso se emplea en una cantidad comprendida entre 1 y 20 phr.

5

21.- Un procedimiento, según la reivindicación 20, en el que se emplea la amida del ácido graso en una cantidad comprendida entre 3 y 10 phr.

22.- Un procedimiento para preparar un nuevo caucho termoplástico.

10

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

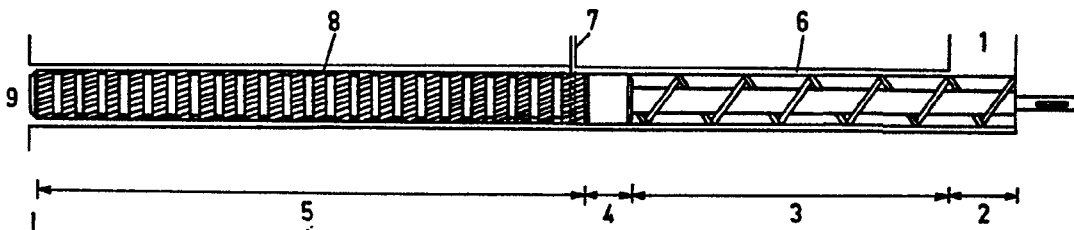
Madrid,

14 OCT 1970

P. A.

Alberto de Izquierdo
Por Poder.

G.D.S.
5.10.70.



Allyria de Elzabere
For Feder.