

PATENTE DE INVENCION

Docket F-4712.

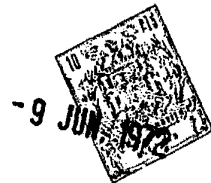
SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

401535

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES
TERMOPLASTICAS.



Solicitante UNIROYAL, INC., entidad norteamericana, residente en
1230 Avenue of the Americas, New York, New York 10020,
EE. UU. de A.

Int. Cl. ² <u>C08L</u>

La presente invención está basada en el descubrimiento de que se proporciona una mezcla termoplástica que posee características altamente deseables mediante una mezcla parcialmente curada, dinamicamente, de caucho en asociación con una resina. Más particularmente,

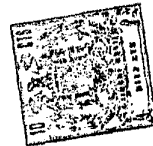
5.



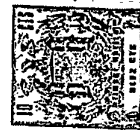
la invención está basada en una mezcla dinámicamente parcialmente curada de caucho de copolímero de monoolefina y plástico de poliolefina, cuya mezcla es termoplástica y puede transformarse, mediante métodos tales como moldeo y extrusión, en artículos conformados que no requieren una etapa de vulcanización para desarrollar buenas propiedades físicas. Por lo tanto, la invención proporciona elastómeros termoplásticos que pueden moldearse o conformarse de otro modo sin que sea necesario la realización de una etapa de vulcanización, costosa y consumidora de tiempo, en el artículo conformado. En adición, las mezclas pueden reprocesarse, casi como un material termoplástico típico.

De acuerdo con la invención, una mezcla del caucho de copolímero de monoolefina, tipificado por EPM saturado (caucho de copolímero de etileno-propileno) o EPDM insaturado (caucho de terpolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado), con una resina de poliolefina, tipificada por polietileno o polipropileno, se cura parcialmente mediante la acción de un agente de curado convencional mientras se mastica la mezcla. Las condiciones de curado son tales que el curado de la mezcla es solo parcial; es decir, la mezcla no se reticula al estado en el que llega a ser casi completamente insoluble en los disolventes usuales para la mezcla no curada. Se ha encontrado que una mezcla de caucho de monoolefina con un plástico de poliolefina, que ha sido parcialmente curada o reticulada bajo condiciones dinámicas, proporciona un material termoplástico que posee la combinación desusual aquí descrita de características deseables.

401535-3-



- En la realización de la invención, la mezcla de componente de caucho de copolímero de monoolefina y plástico de poliolefina, se mezcla con una pequeña cantidad de agente de curado y se somete a las condiciones de
5. curado mientras se elabora la mezcla dinámicamente. La cantidad de agente de curado y las condiciones de curado se eligen de tal modo que solamente se produzca un curado parcial, tal y como se evidencia por los ensayos convencionales apropiados para determinar el grado de curado
10. o reticulación de un polímero, tales como los diversos ensayos de solubilidad e hinchamiento, incluyendo las determinaciones convencionales de geles, ensayos con respecto a la densidad de reticulación, ensayos con respecto al azufre combinado cuando se emplean agentes de
15. curado a base de azufre y similares. Otro método para determinar un estado parcial de curado consiste en observar si el material, procesado en un molino, forma una banda continua o falla formando nudos, lo cual indicaría un sobre-curado.
20. El caucho de copolímero de monoolefina empleado en la mezcla de la invención es un copolímero elástico al azar, esencialmente amorfo, de dos o más monoolefinas, con o sin por lo menos un polieno copolimerizable. Normalmente se emplean dos monoolefinas, pero
25. pueden emplearse tres o más. Ordinariamente, una de las monoolefinas es etileno mientras que la otra es preferiblemente propileno, con frecuencia en una relación en peso de etileno:propileno de 80:20 a 20:80. Sin embargo, pueden emplearse otras α -monoolefinas incluyendo las
30. de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$ en la que R es un radical alquilo te-



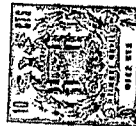
- niendo, por ejemplo, de 1 a 12 átomos de carbono (por ejemplo, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, 4-metil-penteno-1, 5-metilhexeno-1, etc.). A pesar de que el caucho de copolímero monoolefínico puede ser un material saturado,
5. como en el caucho de copolímero binario de etileno-propileno ("EPM") normalmente se prefiere incluir en el copolímero una pequeña cantidad (por ejemplo, 2-20 % en peso) de por lo menos un polieno copolimerizable al objeto de conferir insaturación sobre el copolímero. Aunque
10. para esta finalidad pueden emplearse dienos conjugados tales como butadieno o isopreno (patente británica 983.437, patente belga 736.717, Sumitomo Chemical Co. - 29 de enero de 1.970), en la práctica es usual el empleo de un dieno no conjugado, incluyendo las diciclopentadienas no conjugadas de cadena abierta tal como 1,4-hexadieno (patente USA 2.933.480 de Gresham et al., 19 de abril de 1.960) o un dieno cíclico, en especial un dieno cíclico de anillo puenteado, tal como en el dicitoclopentadieno (patente USA Nº 3.211.709, Adamek et al., 12 de octubre de 1.965), o un alquilidennorborneno tal como metilennorborneno o etilidennorborneno (patente USA 3.151.173, de Nyce, 29 de septiembre de 1.964), así como ciclooctadieno, metiltetrahidroindeno, etc. (véase también las patentes USA 3.093.620 y 3.093.621; y también la 3.538.192, columna 6, línea 49 a columna 7, línea 51).
25. Los polienos empleados no están limitados a los que solamente tienen dos dobles enlaces, sino que incluyen aquellos que tienen tres o más dobles enlaces. Las mezclas basadas en caucho de terpolímero insaturado ("EPDM")
30. poseen las propiedades más ventajosas y por consiguiente



son las más preferidas.

- La resina de poliolefina con la cual se mezcla el caucho de copolímero monoolefínico, para preparar la mezcla de la invención, es un material plástico resinoso, sólido, de elevado peso molecular, preparado mediante polimerización de olefinas tales como etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno, etc, de forma convencional. Así, pueden emplearse poliolefinas cristalinas tal como polietileno (bien de baja densidad, por ejemplo, 0,910-0,925 g/cm³, bien de densidad media, 0,926-0,940 g/cm³ o bien de elevada densidad, por ejemplo, 0,941-0,965 g/cm³), tanto preparados por procedimientos de alta presión como por procedimientos de baja presión, incluyendo el polietileno lineal. El polipropileno es un plástico poliolefínico preferido, que posee formas isotácticas y sindiotácticas altamente cristalinas. Con frecuencia, la densidad del polipropileno es de 0,800 a 0,980 g/cm³. En particular, puede mencionarse el polipropileno elevadamente isotáctico que tiene una densidad de 0,900 a 0,910 g/cm³. Igualmente, pueden emplearse copolímeros en bloque cristalinos de etileno y propileno (que son plásticos que se distinguen de los elastómeros amorfos al azar de etileno-propileno). Entre las resinas poliolefinicas se encuentran los polietilenos y polipropilenos superiores modificados por olefinas (véase "Polyolefins", N.V. Boenig, Elsevier Publishing Co., N. Y., 1.966).

- Las proporciones relativas entre caucho de copolímero monoolefínico y plástico poliolefínico empleadas en las mezclas de la invención, pueden variar amplia-



mente, por ejemplo, de 50 a 90 partes (con preferencia 60 a 80 partes) en peso de por lo menos un caucho de copolímero monoolefínico y correspondientemente de 50 a 10 partes (con preferencia 40 a 20) de por lo menos un plástico poliolefínico, dependiendo de las características deseadas en las mezclas. Las mezclas que contienen una proporción mayor del caucho de copolímero monoolefínico tienen un carácter elastomérico.

- Como ya se ha indicado, una característica importante de la invención reside en mastigar o cizallar mientras se semi-cura la mezcla del caucho de copolímero monoolefínico con el plástico poliolefínico. Para esta finalidad, puede emplearse cualquier agente de curado convencional, incluyendo los agentes generadores de radicales libres o agentes reticulantes, tales como peróxidos, tanto aromáticos como alifáticos, tales como los peróxidos diacéticos aromáticos y alifáticos, peróxidos de ácidos dibásicos, peróxidos de cetonas, peroxiésteres alquílicos, hidroperóxidos alquílicos, por ejemplo, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis-2,4-diclorobenzoilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de dicumilo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de terc-butilcumilo, 2,5-bis-(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 2,5-bis-(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano-3; 4,4,4',4'-tetra-(terc-butilperoxi)-2,2-diciclohexilpropano, 1,4-bis-(terc-butilperoxi-isopropil)-benceno, 1,1-bis-(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, peróxido de lauroilo, peróxido de ácido succínico, peróxido de ciclohexanona, peracetato de terc-butilo, hidroperóxido de butilo, etc.



- También son adecuados los tipos azida de agentes de curado, incluyendo aquellos materiales tales como los azidoformatos (por ejemplo, tetrametilenbis (azidoformato); para obtener otros compuestos de este tipo véase la patente USA Nº 3.284.421 de Breslow, 8 de noviembre de 1.966), poliazidas aromáticas (por ejemplo, 4,4'-difetilmetano-diazida; para obtener otros compuestos de este tipo véase la patente USA Nº 3.297.674 de Breslow et al., 10 de enero de 1.967) y sulfonazidas tales como p,p'-oxibis (bencenosulfonilazida), etc.
- Otros agentes de curado que pueden emplearse son los productos de reacción de aldehído-amina tales como formaldehído-amoniaco, formaldehído-cloruro de etilo-amoniaco, acetaldehído-amoniaco, formaldehído-anilina, butiraldehído-anilina, heptaldehído-anilina, heptaldehído-formaldehído-anilina, hexametilentetramina, alfa-etil-beta-propilacrolein-anilina; las ureas sustituidas (por ejemplo, trimetiltiourea, dietiltiourea, dibutiltiourea, tripentiltiourea, 1,3-bis(benzotiazolil-mercaptometil)urea y N,N-difeniltiourea); guanidinas (por ejemplo, difenilguanidina, di-o-tolilguanidina, ftalato de difenilguanidina y la sal de di-o-tolilguanidina de borato de dicatcol); xantatos (por ejemplo, etilxantato de zinc, isopropilxantato de sodio, disulfuro butilxantico, isopropilxantato de potasio y butilxantato de zinc); ditiocarbamatos (por ejemplo, dimetilditiocarbamato de cobre, dimetil-ditiocarbamato de zinc, dietil-ditiocarbamato de telurio, dicitclohexil-ditiocarbamato de cadmio, dimetil-ditiocarbamato de plomo, dibutil-ditiocarbamato de selenio, pentameten-ditio-

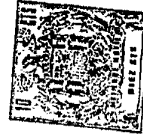


- carbamato de zinc, didecil-ditiocarbamato de zinc e isopropil-octil-ditiocarbamato de zinc); tiazoles (por ejemplo, 2-mercaptobenzotiazol; mercaptotiazolil-mercaptida de zinc, sulfuro de 2-benzotiazolil-N,N-dietil+iocarbamido y 2,2'-ditiobis(benzotiazol); imidazoles (por ejemplo, 2-mercaptoimidazolina y 2-mercapto-4,4,6-trimetil-dihidropirimidina); sulfenamidas (por ejemplo, N-t-butil-2-benzotiazol-sulfenamida, N-ciclohexilbenzotiazol-sulfenamida, N,N-diisopropil-benzotiazol-sulfenamida, N-(2,6-dimetilmorfolino)-2-benzotiazol-sulfenamida y N,N-dietilbenzotiazol-sulfenamida); disulfuros tiurámicos (por ejemplo, disulfuros N,N'-dietil-, tetrabutyl-, N,N'-diisopropildioctil-, tetrametil-, N,N'-diciclohexil-, y N,N' tetralauril-tiurámicos); también se pueden emplear para-quinona-dioxima, dibenzo-p-quinondioxima, etc, así como el azufre mismo (véase Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 17, 2ª edición, Interscience Publishers, 1968; también "Organic Peroxides", Daniel Severn, Vol. 1, Wiley-Interscience, 1970).
5. El agente de curado de tipo peróxido puede utilizarse solo, o en combinación con las sustancias auxiliares usuales tales como azufre, maleimidas incluyendo bis-maleimidas, compuestos poli-insaturados (por ejemplo, cianurato), ésteres acrílicos (por ejemplo, trimetacrilato de trimetilolpropuno), etc. Cuando se emplea azufre como agente de curado (tanto azufre elemental mismo como azufre en forma de un donador de azufre), es normalmente deseable incluir un acelerador de la vulcanización con azufre así como un activador (por ejemplo, una sal u óxido metálico), como es costumbre en la prác-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. tica convencional. Si se desea, pueden emplearse sistemas de curado de tipo peróxido mezclado o de tipo azufre mezclado, tales como peróxido de dicumilo más 2,5-bis-(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano o azufre más disulfuro tetrametiltiurámico. Los copolímeros monocíclicos preferidos que tienen insaturación residual, conferida por la presencia de un polieno, tal como EPDM, proporcionan la elección más amplia de agentes de curado. Para una descripción más extensiva de agentes de curado
10. se hace referencia a "Vulcanization and Vulcanizing Agents", W. Hoffman, Palmerton Publishing Co., New York, 1967.

15. De acuerdo con la invención, la cantidad de curado o reticulación impartido a la mezcla bajo condiciones dinámicas, es solo parcial, distinguiéndose de un curado o reticulación completo o prácticamente completo. Como se ha indicado, pueden aplicarse diversos ensayos para evaluar el curado o grado de reticulación, siendo uno de los más convenientes el ensayo con respecto
20. al contenido en gel o material insoluble. Para los fines de la invención, el contenido en gel de la mezcla dinamicamente semicurada o parcialmente reticulada deberá estar en un exceso sustancial con respecto al contenido en gel de la mezcla sin la etapa de curado parcial.
25. De este modo, el contenido en gel de la mezcla parcialmente curada, medido en ciclohexano, será normalmente de un 10 % como mínimo más elevado que el contenido en gel de la mezcla sin curar, con preferencia del 20 % como mínimo y más preferiblemente del 30 % como
30. mínimo más elevado que el contenido en gel de la mezcla



- sin curar (es decir, la misma mezcla procesada en ausencia de agente de curado). Normalmente, el contenido en gel de la mezcla en la forma dinamicamente semicurada para los fines de la invención, será por lo menos del 45 % pero no superior al 96 % en ciclohexano. En muchos casos, el contenido en gel, en ciclohexano, del caucho dinamicamente parcialmente curado cae preferiblemente dentro de la gama de 60 a 93 %. El gel es desde luego la porción de la mezcla que es insoluble en el disolvente especificado, en este caso ciclohexano, y se mide convenientemente sumergiendo una muestra del material en el disolvente, durante 48 horas, a 22,7°C, tomando una parte alicuota de la solución y determinando la concentración de soluto mediante evaporación del disolvente. Podrá comprenderse que con otros disolventes a otras temperaturas, el contenido en gel de una muestra particular puede ser diferente. Así, cuando se mide en xileno hirviendo los contenidos en gel de la presente mezcla dinamicamente semicurada serían normalmente mucho más bajos (por ejemplo 30 - 50 % más bajos) que los contenidos en gel determinados en ciclohexano a 22,7°C. Podrá comprenderse que en el caso de mezclas que contienen cargas, el contenido en gel se obtiene calculando el porcentaje de gel con respecto al peso de la muestra original menos la carga presente en la misma, es decir, el contenido en gel es el porcentaje de polímero insoluble, basado en el peso total de polímero en la muestra.

La mezcla polímera formada como resultado del tratamiento de reticulación descrito tiene normalmente un índice de hinchamiento mucho más bajo que el índice



- de hinchamiento encontrado en la mezcla de caucho de copolímero monoolefínico - resina poliolefínica, sin tratar, original. Normalmente, el porcentaje de hinchamiento en ciclohexano, como resultado del presente semicurado dinámico, es como mínimo del 8 % menos, normalmente del 10 al 70 menor, que el porcentaje de hinchamiento de la mezcla original no tratada. Normalmente, el porcentaje de hinchamiento de la mezcla dinámicamente semicurada está dentro de la gama de 2 a 15 %, con preferencia de 2 a 10 %. (El porcentaje de gel y el porcentaje de hinchamiento se explican con mayor detalle en la patente USA Nº 3.012.020, de Kirk et al., 5 de diciembre de 1.961).
5. El semicurado dinámico deseado de la mezcla de caucho de copolímero monoolefínico y plástico poliolefínico, se lleva a cabo mezclando el caucho y el plástico con una pequeña cantidad del agente de curado o de reticulación, y sometiendo la mezcla a las condiciones de curado mientras se cisalla o mástica la mezcla. Debe entenderse que los parámetros de curado o reticulación (es decir, la cantidad de agente de curado, la temperatura de curado, el tiempo de curado) se elijan de forma tal que se obtenga un curado parcial o semicurado en lugar de un curado completo o prácticamente completo.
10. De este modo, en muchos casos el empleo de menos de $2/3$ o el empleo de menos de $1/2$ y en algunos casos $1/4$ ó menos, de la cantidad de agente de curado convencionalmente necesaria para un curado completo, es capaz de producir el grado deseado de curado parcial en la mezcla, según se evidencia por el desarrollo de un conteni-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

do en gel, en ciclohexano, dentro de la gama descrita. Dicho contenido en gel se distingue de los valores del 100 % de contenido en gel (en ciclohexano) exhibidos por la mezcla incluso antes de que se cure completamente. La mezcla totalmente curada o reticulada es casi completamente insoluble incluso en xileno hirviendo.

5. Igualmente debe entenderse que las mezclas curadas a un estado tal que el gel es superior al 96 % (en ciclohexano a 22,7°C) no formarán una lámina continua sobre un molino, es decir, no son materiales procesables dentro del alcance de la presente invención.

Para realizar el semicurado dinámico, la mezcla de caucho, plástico y agente de curado puede elaborarse en un molino de rodillos abierto o en un mezclador interno (tal como un mezclador Banbury, un extruder-mezclador o un mezclador de transferencia). Con frecuencia, la elaboración a una temperatura del mezclador de 71 a 288°C aproximadamente, con preferencia 115,5-288°C y más preferiblemente 132-232°C, durante aproximadamente 3-20 minutos, es suficiente para realizar el semicurado dinámico deseado.

15.

20.

Al igual que en la práctica convencional de curado, a la hora de seleccionar una temperatura adecuada para utilizarse con cualquier agente de curado dado, es apropiado considerar la temperatura de descomposición o temperatura de activación del agente de curado. Como norma práctica, la temperatura de activación eficaz puede tomarse como la temperatura en la cual se ha descompuesto el 95 % como mínimo del agente de curado para producir radicales libres dentro de un periodo de tiempo de

25.

30.

401535

- 13 -



- 0,5 minutos. Es preferible seleccionar un agente de curado que tenga una temperatura de activación por encima del punto de reblandecimiento (fusión cristalina) del plástico poliolefínico (aproximadamente 132°C). En el caso de polietileno de elevada densidad, 170°C. En el caso de polipropileno). Sin embargo, es también posible emplear un agente de curado que tenga una temperatura de activación en o por debajo del punto de reblandecimiento del plástico poliolefínico. La temperatura de activación deberá ser normalmente superior a 115,5°C, con preferencia superior a 132°C. La temperatura de activación máxima no deberá ser normalmente superior a 288°C, preferiblemente no superior a 232°C. En la siguiente tabla, se suministran datos sobre los agentes de curado de tipo peróxido, convencionales, 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano ("peróxido I") y peróxido de dicumilo ("peróxido II"):

Temp. °C	Vida media en tolueno		Observaciones
	Peróxido I	Peróxido II	
20. 115,5	21 hrs.	10,2 hrs.	Temperatura de precalentamiento en los ejemplos
132	2 hrs.	1,75 hrs.	P.M. de Polietileno de A.D.
170	aprox. 5 min.	aprox. 3 min.	P.M. de polipropileno
25. 182	47 seg.	22 seg.	
199	7,2 seg.	3,6 seg.	

Tiempo para una descomposición del 95 % aprox. a 182°C:
4 min. 1-1/2 min.

- El tratamiento dinámico de reticulación parcial agota prácticamente la acción del agente de curado

30.



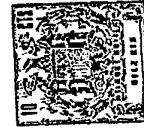
- de forma que existe poca o ninguna tendencia para que tenga lugar ulteriormente un avance adicional del curado. Normalmente, el calentamiento y elaboración de la mezcla de caucho-plástico-agente de curado durante un
5. periodo de tiempo igual a por lo menos cuatro vidas medias del peróxido u otro agente de curado, es deseable. A veces, es deseable asegurar la terminación de la acción de cualquier agente reticulante restante, mediante la adición a la mezcla, al final de la etapa de curado
10. parcial dinámico, de una pequeña cantidad de un agente barrador de radicales libres, tal como un estabilizador o un antioxidante. Dicho estabilizador puede añadirse y mezclarse durante el último minuto o así de masticación. El material dinámicamente semicurado puede someterse a
15. uno o más pasos de "refino" en un molino y puede añadirse el estabilizador o antioxidante en el transcurso de dicho refino o justamente antes del mismo. Puede utilizarse cualquier antioxidante o estabilizador convencional, incluyendo, a modo de ejemplo no limitativo, los
20. de tipo amínico, tipo fenólico, sulfuros, fenilalcanos, fosfitos, etc. Materiales representativos se indican en "Rubber: Natural and Synthetic", Stern, Palmerton Publishing Co., New York, 1967, especialmente en las páginas 244-256; véase también "Chemistry and Technology
25. of Rubber" Davis & Blake, Reinhold, New York, 1937, Chapter XII. Se incluyen materiales tales como 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, condensado de difenilamina-acetona, aldol-alfa-naftilamina, difenilamina octilada, N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina, 2,6-di-
30. -terc-butil-4-metilfenol, resina de estireno-resorcinol,



monosulfuro de o-cresol, di-p-cresol-2-propano, 2,5-di-terc-amil-hidroquinona, dilauril-3,3'-tiodipropionato y tiodipropionatos de dialquilo similares, etc.

- La mezcla dinamicamente parcialmente reticulada
5. de este modo, puede ensayarse con respecto al contenido en gel en ciclohexano y/o con respecto a la procesabilidad (formación de bandas en un molino). Dichos ensayos revelarán si la mezcla ha recibido una reticulación insuficiente, por una parte (contenido en gel demasiado bajo; porcentaje de hinchamiento elevado) o si ha recibido una reticulación demasiado alta por otra parte (contenido en gel demasiado alto; incapacidad de formar una banda en un molino de baja fricción hermeticamente cerrado a pesar de un refinado considerable).
 10. Uno o dos ensayos preliminares sobre un pequeño lote de experimentos, será normalmente suficiente para establecer una cantidad apropiada de un agente de curado particular a emplear con una mezcla específica bajo un juego dado de condiciones de pre-curado dinámico. La manipulación adecuada de las variables puede hacerse en cualquier caso para producir un resultado satisfactorio, empleando los ejemplos de trabajo siguientes como guía.

- Debe entenderse que deberá tomarse las debidas precauciones para limitar el grado de curado, bien empleando una cantidad reducida de agente de curado y/o duración reducida o severidad de las condiciones de curado, de forma que la mezcla no llegue a reticularse completamente sino que permanezca por lo menos en un estado parcialmente soluble y termoplástico, tal y como se distingue o diferencia de una mezcla termoendurecible inso-
- 25.
 - 30.



luble curada a un contenido en gel superior al 96 % (en ciclohexano) el cual es un valor en el que ya no es posible la procesabilidad. El tiempo necesario para el curado parcial dinámico variará con factores tales como

5. los polímeros particulares empleados, el tipo y cantidad de agente de curado y temperatura en la cual se realiza el curado parcial, así como con otros factores tales como el tamaño del lote, el carácter del dispositivo de cizallado empleado, etc. En general, el tiempo está inversamente relacionado con la temperatura y concentración del agente de curado.

10.

La mezcla dinamicamente semicurada es un material termoplástico procesable tal y como se evidencia por el hecho de que se entrelaza conjuntamente para formar una lámina o banda continua en un molino de rodillos.

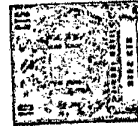
15. En algunos casos, cuando el grado de semicurado es relativamente elevado, puede ser necesario romper el material ligeramente mediante molienda, antes de conformarse en bandas. De este modo, si la mezcla tiene un contenido en gel, en ciclohexano, algo superior al 96 %, puede romperse a veces mediante molienda hasta que el contenido en gel no es superior al 96 %, haciéndola adecuada para utilizarse en la invención. Si el curado es superior al punto en donde el material puede romperse

20. y hacerse procesable, el material no es adecuado.

25.

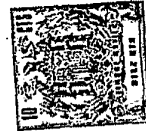
La temperatura de mezclado deberá ser suficiente para roblandecer el plástico y formar una mezcla uniforme. Si se desea, pueden incluirse en la mezcla, pigmentos, cargas, estabilizadores, lubricantes, agentes contra los rayos ultravioletas u otros ingredientes

30.



- de combinación o modificadores. La mezcla de la invención proporciona una combinación sobresaliente de procesabilidad (incluyendo la capacidad para reprocesarse repetivamente) junto con buenas características físicas.
5. Las buenas características físicas incluyen aquellas propiedades asociadas normalmente hasta el presente solo con materiales vulcanizados o termoendurecibles (no reprocesables), especialmente aquellos de baja deformación permanente. Por consiguiente, las mezclas de la invención
10. proporcionan un camino para producir objetos conformados termicamente (por ejemplo, mediante extrusión, moldeo por inyección o moldeo por compresión) que combina la conveniencia y velocidad del conformado termoplástico con ciertas características físicas de elastómeros termoendurecibles o vulcanizados.
- 15.

- Hasta el presente, ciertas características deseables, tales como baja deformación permanente, solo han sido obtenibles en elastómeros vulcanizados que requieren que el moldeador utilice un tiempo de residencia
20. bastante largo en el molde para llevar a cabo la vulcanización. Los despojos vulcanizados no pueden ser reprocesados. Por otro lado, los materiales termoplásticos solo podían moldearse rápidamente y los despojos podían ser reprocesados, pero ciertas características físicas,
25. tal como la deformación permanente, eran normalmente bastante pobres. Las presentes mezclas dinamicamente curadas parcialmente, de caucho de copolímero monoolefínico y plástico poliolefínico, combinan en un solo material las ventajas de una rápida moldeabilidad y repro-
30. cesabilidad con las ventajas de un vulcanizado (baja de-



formación permanente).

- Debe entenderse que en la mayor parte de las operaciones de conformado de plásticos y elastómeros, se produce un considerable porcentaje de despojos. Ejemplos de estos despojos son las partes que pertenecen a las boquillas de láminas extruidas, moldeadas en prensa o calendradas y mazarotas y canales que resultan del moldeo por inyección con husillo. Dichos despojos producidos a partir de la mezcla de la invención, pueden cortarse y re-extruirse siete o más veces con ninguna deterioración significativa en la apariencia o características de procesado. Además de ser reprocesables, las mezclas tienen unas propiedades realzadas incluyendo la resistencia a la tracción y resistencia a la compresión, resistencia a la deterioración en aceite, alargamiento reducido y resistencia mejorada a la abrasión y rotura por flexión.

- Los artículos útiles que pueden fabricarse a partir de las mezclas de la invención, mediante métodos tales como extrusión, inyección con husillo, moldeo en prensa, calandrado y conformación en vacío, incluyen los aislamientos extruidos sobre alambres, empaquetaduras, tubuladuras flexibles, bolas, aislamientos de la intemperie, vasos flexibles, etc.

- En comparación con un elastómero termoplástico comercialmente disponible, consistente en un copolímero en bloque de butadieno-estireno conocido como Kraton 3125, las mezclas de la invención poseen una superior dureza y, más importantemente, poseen una retención de dureza mucho más elevada cuando se calientan a



temperaturas elevadas. La deflexión térmica tras someter las mezclas a presión es inferior para las composiciones de la invención. El cambio de volumen de las composiciones de la invención, después de la inmersión en aceite combustible, es inferior.

5. Como ya se ha indicado, la procesabilidad y, en particular, la reprocesabilidad, constituye una importante característica de las mezclas de la invención. La procesabilidad de las mezclas puede evaluarse sometiendo

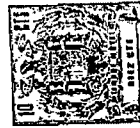
10. muestras de la mezcla a operaciones de conformado, tales como extrusión, moldeo por inyección o moldeo por compresión, tal y como se describe en los ejemplos dados a continuación. La extrusión es el método de conformado preferido cuando se desean formas largas y continuas,

15. tales como tubos, juntas de ventana, revestimientos de hilos, láminas planas, etc. Es importante que los artículos extruidos posean una lisura superficial aceptable. En la mayor parte de los casos, los materiales de la invención se adaptan bien a los métodos de extrusión,

20. si bien, en ciertos casos, en particular cuando el nivel de gel se encuentra en el límite elevado, las superficies extruidas no pueden ser tan lisas al tacto como sería deseable. Sin embargo, incluso las mezclas que no son satisfactoriamente extruibles, pueden conformarse

25. normalmente mediante la operación de moldeo por inyección. Para realizar un moldeo por inyección con husillo, satisfactorio, el material deberá formar en el molde un artículo homogéneo de resistencia uniforme. Las características de viscosidad en fundido de tales mezclas

30. son adecuadas para asegurar el llenado del molde bajo



las condiciones de operación. La mayor parte de las mezclas altamente semicuradas de la invención se conforman normalmente mejor mediante moldeo en prensa.

- El carácter elastomérico de los objetos conformados sin vulcanización, a partir de las mezclas de la invención, puede evidenciarse quizás más evidentemente mediante el alargamiento inferior a la rotura, medido por ASTM D412. En las mezclas elastoméricas preferidas, el alargamiento a la rotura es mejorado normalmente (es decir, disminuido) en al menos un 30 %, con preferencia en al menos un 50 %. Sin embargo, otras propiedades físicas, tales como resistencia a la tracción y alargamiento final a la rotura, son también significativas y el efecto combinado de estas propiedades se expresa convenientemente como un factor de comportamiento (F.C.), que se define en la forma siguiente:
- $$F.C., \text{ kg/cm}^2 \times 10^3 = \frac{(\text{Resistencia a la tracción, kg/cm}^2) \times (\text{Alargamiento, \%})}{\text{Alargamiento a la rotura, \%}}$$
- en donde la resistencia a la tracción y el alargamiento se miden mediante ASTM D412. Como se desprenderá de los ejemplos dados a continuación, el factor de comportamiento de las mezclas de la invención se mejora (incrementa) en al menos un 20 %, más frecuentemente en un 45 %, con respecto al factor de comportamiento de otras mezclas similares no semicuradas dinámicamente. En las mezclas altamente preferidas, el factor de comportamiento se incrementa en dos o más veces su valor de control.

- La reprocesabilidad de las mezclas de la invención, apropiadamente estabilizadas, se demuestra por el hecho de que las mezclas de la invención han sido



extruidas y re-extruidas hasta siete veces y aun retienen las características deseables.

En muchos casos es conveniente incluir un lubricante en la composición dinamicamente semicurada de la invención, en particular desde el punto de vista de mejorar aun más la calidad de extrusión de la composición, cuando sea deseable. Para esta finalidad, puede emplearse cualquier lubricante conocido normalmente empleado en caucho o plástico, con preferencia en una cantidad de 0,2 partes o menos a 3 partes o más, con preferencia 0,5 a 1 parte, por 100 partes en peso del caucho monoolefínico más plástico poliolefínico. El lubricante puede añadirse después de la etapa de semicurado dinámico.

El presente procedimiento difiere del descrito en nuestra solicitud española copendiente Nº 399.061 (Case 4591) en que el caucho de copolímero monoolefínico se semicura primeramente y después se mezcla el caucho de copolímero semicurado con el plástico poliolefínico (es decir, el procedimiento anterior es basicamente un procedimiento de dos etapas), mientras que en el presente proceso las etapas de mezclado y semicurado se realizan simultaneamente (es decir, el presente procedimiento es basicamente un procedimiento de una etapa).

Normalmente, se aplica el siguiente procedimiento a la hora de llevar a cabo la invención.

(1) El elastómero monoolefínico, el plástico de poli-alfa-olefina, el agente de curado y, si se desea, una carga, se introducen, en la proporción deseada, en un mezclador apropiado, tal como un mezclador interno Banbury, un mezclador-extruder del tipo de transferencia,



un extruder o cualquier otro dispositivo que permita un masticado eficaz a la temperatura deseada. Dicho aparato de mezcla puede precalentarse para reducir el tiempo necesario para alcanzar la gama de temperaturas de procesamiento, a condición de que dicha temperatura de precalentamiento sea inferior a la temperatura de descomposición del agente de curado empleado.

5.

(2) Mientras se efectúa el mezclado, la temperatura se incrementa a un valor superior a la temperatura de descomposición del agente de curado y normalmente la mezcla se mantiene a dicha temperatura, a la vez que se continúa el mezclado, durante un periodo de tiempo bastante largo para asegurar como mínimo una descomposición del 95 % del agente de curado, basado en su vida media teórica a dicha temperatura, y durante el mezclado de la mezcla.

10.

15.

(3) Después de procesar la mezcla a un grado como el descrito bajo (2) se añade a la mezcla un antioxidante y se continúa el procesado, normalmente durante un minuto o más, con el fin de incorporar completamente el antioxidante en la mezcla, para desactivar cualquier agente de curado residual y realizar la protección contra la degradación oxidante de la composición.

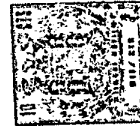
20.

(4) Si se desea, el producto resultante puede refinarse en un molino antes de utilizarse para formar artículos conformados mediante extrusión, moldeo por inyección, moldeo en prensa o cualquier otro medio adecuado de fabricación.

25.

30.

Los siguientes ejemplos, en los cuales todas las cantidades se expresan en peso, a menos que se diga



otra cosa, sirven para ilustrar la práctica de la invención con mayor detalle.

EJEMPLO 1

- Se prepara una serie de mezclas, que tienen las composiciones indicadas en la Tabla I, partes A y B, siguiendo el procedimiento general descrito anteriormente. Se utilizan dos cauchos de copolímeros monoolefínicos, diferentes, ambos cauchos EPDM insaturados. Un caucho EPDM, identificado como "EPDM I", contiene 47,5 % de etileno, 47,5 % de propileno y 5 % de dicitlopentadieno, en peso. La viscosidad Mooney es de 65 (ML-4 a 121°C); el contenido en gel es del 3 % (todos los contenidos en gel expresados en esta Memoria, se indican, mientras no se diga lo contrario, como el valor resultante de la inmersión en ciclohexano durante 48 horas a 22,7°C). El otro caucho EPDM, denominado "EPDM II", contiene 61 % de etileno, 35 % de propileno y 4 % de 5-etiliden-2-norborneno; la viscosidad Mooney ML-4 a 121°C es de 60, MS-4 a 121°C es de 23; el contenido en gel es del 5 % con un hinchamiento del 70 % aproximadamente. El plástico poli-olefínico empleado es polipropileno o polietileno. Un tipo de polipropileno, "Polipropileno I", es polipropileno isotáctico elevadamente cristalino, que tiene un índice de flujo en fundido de 4,0 (ASTM D123-58T, 110°C), una densidad específica de 0,903 y un contenido en gel del 94 % ("Profax 6523"). El "Polipropileno II" tiene un índice de flujo en fundido de 0,8 (D-1238-L, 110°C), una densidad específica de 0,903 y un contenido en gel del 99 % ("Profax 6723").
- El polietileno identificado en la Tabla I como



- "Polietileno A.D." es un polietileno de alta densidad que tiene un índice de flujo en fundido de 0,3 (D1238E, 190°C), una densidad específica de 0,956 y un contenido en gel del 90 % ("Hifax 4601"). El "polietileno B.D." es un polietileno de baja densidad que tiene un índice de flujo en fundido de 2,0 (D1238, 190°C), una densidad específica de 0,919, y un contenido en gel insignificante ("DYNH"). En la Tabla I, cinco experimentos, en especial los experimentos 1, 2, 3, 13 y 15, no emplean agente de curado y salen fuera del alcance de la invención; estos experimentos sirven como testigos o controles. En otros experimentos, el agente de reticulación es un peróxido o un agente de curado a base de azufre. La identidad de los agentes de curado en la Tabla I, es la siguiente:
15. "Peróxido I" es 2,5-bis (terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano; éste tiene una vida media, a 175°C, de 0,98 minutos; se emplea como un preparado activo comercial al 50 % ("Varox"). El "Peróxido II" es peróxido de dicumilo; vida media a 170°C de 1,1 minutos (0,4 horas a 100°C); se emplea como un preparado activo comercial al 40 % ("Di Cup 40"). El "Acelerador I" es disulfuro tetrametiltiurámico, normalmente un agente de curado donador de azufre. El "Acelerador II" es el agente de curado de 4,4'-ditiodimorfolina. Para llevar a cabo los experimentos indicados en la Tabla I, los ingredientes mostrados se añaden a un mezclador interno Banbury que ha sido precalentado a 115,5°C. Se inicia el masticado y en el espacio de 1 minuto aproximadamente, la temperatura del mezclador, tal y como se lee en una carta activada mediante un termopar situado en la pared de la cámara de
- 5.
- 10.
- 20.
- 25.
- 30.



mezclado, alcanza un valor de 182°C aproximadamente.

La temperatura real, determinada mediante mediciones previas independientes, es normalmente de 16,7-22,2°C más elevada que la temperatura de la carta. En estos ejemplos,

5. la temperatura de procesado establecida es la temperatura de la carta, la cual, para los fines prácticos de la invención, puede tomarse como esencialmente la temperatura de la pared del mezclador misma en donde está situado el termopar que activa el indicador de la carta. La acción de cizallado se continúa durante 7 minutos aproximadamente a dicha temperatura. En este momento, se detiene el mezclado y se añade una parte de antioxidante [tris(fenil nohilado)fosfito] como un barredor de radicales libres, tras lo cual la operación de masticado se prosigue durante 1 minuto más a 182°C.
- 10.
- 15.

La mezcla semicurada dinamicamente resultante se descarga del Banbury, se conforma en una lámina, sobre un molino, y se corta en pellets para su ulterior evaluación.

20. Unas porciones de las mezclas pelletizadas son moldeadas por inyección con husillo en muestras de ensayo, sobre las cuales se determinan las propiedades físicas mediante métodos de ensayo standard, obteniéndose los resultados resumidos en la Tabla I. A partir de los resultados de resistencia a la tracción, alargamiento final y alargamiento a la rotura, el valor denominado como "factor de comportamiento", definido anteriormente, se calcula también para cada mezcla, tal y como se indica en la Tabla I. A partir de los datos de la Tabla I,
- 25.
30. podrá observarse que mediante la práctica de la inven-



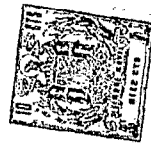
ción es posible un incremento notable en el factor de comportamiento.

- También podrá observarse a partir de la Tabla I, que el procedimiento de la invención incrementa el contenido en gel y disminuye el índice de hinchamiento. Igualmente, incrementa la viscosidad Mooney. Estos cambios son indicativos de un curado parcial de la mezcla.
- 5.

- La totalidad de las mezclas de la invención poseen buenas características de moldeo por inyección y de moldeo por compresión. Todas las mezclas tenían buenas características de extrusión excepto los productos de los experimentos 4, 9 y 11 los cuales se adaptaron mejor al conformado mediante moldeo por inyección o compresión. Aparentemente, solo a contenidos en gel elevados, la extrusión resultó más difícil.
- 10.
- 15.

Tabla I - Parte A

<u>Experimento No.</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
<u>Ingresantes (partes)</u>										
EPDM I	80	70	60	90	80	80	70	60	80	80
EPDM II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polipropileno I	20	30	40	10	20	20	30	40	20	20
Polipropileno II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Poliétileno A.D.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Poliétileno B.D.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-
Sílice hidratada	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25
Negro de humo (FEF)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Peróxido, tipo	-	-	-	I	II	I	I	I	I	I
Peróxido, cantidad	-	-	-	0,9	0,75	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6



401535

Tabla I - Parte B (Continuación)

Experimento No.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
<u>Ingredientes (partes)</u>										
Poliétileno A.D.	-	-	20	20	-	-	-	-	-	-
Poliétileno B.D.	-	-	-	-	20	20	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sílice hidratada	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Negro de humo (FEF)	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Peróxido, tipo	I	I	-	I	-	I	I	-	-	-
Peróxido, cantidad	0,6	0,6	-	0,6	-	0,6	0,6	-	-	-
Acelerador I	-	-	-	-	-	-	-	2	0,5	0,5
Acelerador II	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5
Carbono	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2
Temp. de procesado, °C	182	182	182	182	182	182	182	182	182	182
Periodo de procesado, min.	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Vel, %	-	77	45	85	46	76	35	51	60	80
hinchamiento, %	-	9	8	5	10	7	13	10	11	3
MI-5-177°C	-	-	21	-	23	-	-	29	31	50
MI-5-191°C	38	20	-	32	-	30	23	-	-	-
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	78,4	54,6	54,6	80,5	16,8	28,7	45,5	56,7	52,5	63,0
Módulo al 100 %, kg/cm ²	63,0	41,3	42,0	71,4	16,1	28,0	39,9	56,0	49,0	56,0
Alargamiento, %	190	270	560	150	590	110	260	160	190	200
Alargamiento a la rotura, %	25	53	278	20	258	15	30	40	48	85
Dureza Shore A	82	73	69	76	62	67	77	78	78	78
Factor de comportamiento, kg/cm ² x 10 ³	0,595	0,280	0,112	0,602	0,0525	0,210	0,357	0,224	0,210	0,355

POOR QUALITY



EJEMPLO 2

401535

Los experimentos 21 a 24 resumidos en la Tabla II se llevan a cabo de forma análoga a la descrita en el ejemplo 1, e indican el efecto de incrementar el nivel de agente de curado. El experimento 21, que no utiliza agente de curado, está fuera del alcance de la invención y solamente se incluye con fines comparativos. Aunque las propiedades físicas de todos los compuestos dinámicamente semicurados de la invención son superiores en un gran grado a las propiedades del experimento de control 21, no se consigue en esta serie una mejora adicional más allá de un contenido en gel del 93 % aproximadamente.

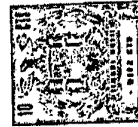
Los resultados de extrusionabilidad indicados en la Tabla I están determinados en un extruder Brabender (Tipo EX3A, Nº 191) bajo las siguientes condiciones: relación de compresión del husillo, 2,5/1; velocidad del husillo, 20 rpm; temperatura en la parte posterior del cilindro, 191°C; temperatura en la parte frontal del cilindro 216°C; diámetro de la boquilla, 3,175 mm; temperatura de la boquilla, 227°C. El material es considerado como extruible en el caso de que el extruido tenga un tacto liso, y en caso contrario no es considerado como extruible; las graduaciones o evaluaciones se determinan en una escala de 10 (perfectamente liso) a 0 (no extruible). Aunque la extrusionabilidad de la mezcla dinámicamente semicurada disminuye para elevados niveles de contenido en gel (contenido en peróxido más elevado), incluso la mezcla dinámicamente semicurada del experimento 24, para un contenido en gel del 96 %, es todavía moldeable en prensa.



401535

Tabla II

<u>Experimento No.</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>
<u>Ingredientes (partes)</u>				
EPIM	80	80	80	80
5. Polipropileno I	20	20	20	20
Peróxido I	-	0,8	1,6	2,4
Temp. de procesado, °C	182	182	182	182
Periodo de procesado, minutos	7	7	7	7
10. Gel, %	34	86	93	96
Hinchamiento, %	14	7	4	4
ML-5-177°C	19	27	30	27
Resistencia a la rotura, kg/cm ²	47,6	72,8	92,4	84,7
15. Módulo al 100 %, kg/cm ²	46,9	50,4	55,3	54,6
Alargamiento, %	200	250	220	190
Alargamiento a la rotura, %	50	30	14	13
Dureza, Shore A	73	77	78	78
20. Factor de comportamiento, kg/cm ² x 10 ³	0,187	0,609	1,47	1,239
Lisura de extrusión	10	10	9	0
Moldeable en prensa	si	si	si	si

EJEMPLO 3

En este ejemplo se ilustra el efecto de los lubricantes para mejorar la calidad de extrusión de la mezcla dinámicamente semi-reticulada, particularmente en comparación con la mezcla polimérica dinámicamente parcialmente curada de la Tabla III, antes de la adición del lubricante, con las mezclas de la Tabla IV, después de la adición del lubricante.

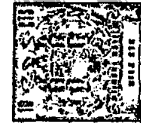
La mezcla polimérica dinámicamente parcialmente curada, experimento 25 de la Tabla III, se prepara de la siguiente forma.

En un Banbury precalentado a 115,5°C aproximadamente, se introducen EPDM I, Polipropileno I y Peróxido I, como anteriormente se han identificado, en las cantidades mostradas en la Tabla III. La mezcla se mastica durante 8 minutos a 177°C, 1 minuto a 193°C y 4 minutos a 199°C. Después de esta reticulación dinámica, se detiene el mezclado y se añade 1 parte de un antioxidante (tiodipropionato de dilaurilo). Entonces, se continúa el cizallado durante 1 minuto más a 199°C. A continuación, la mezcla dinámicamente parcialmente curada se deja caer, se moltura, se lamina y se corta. El ensayo de la misma proporciona los resultados indicados en la Tabla III, en donde la lisura de extrusión se determina mediante la extrusión de una varilla de 3,175 mm desde una máquina Brabender como previamente se ha descrito.

La anterior mezcla parcialmente curada, denominada Polímero Base de la Tabla IV, se mezcla entonces adicionalmente con un lubricante, tal y como se indica



- en la Tabla IV, en la cual los experimentos 27-32 incluyen lubricante y el experimento 26, con fines comparativos, no incluye lubricante. En la Tabla IV, el lubricante de tipo I puede ser aceite de soja epoxidado,
5. de un peso molecular aproximado de 1.000, con un contenido en oxígeno oxirano del 6,5 % aproximadamente (por ejemplo, la marca registrada "Paraplex G-62"). El lubricante de tipo II puede ser un copolímero iónico de etileno-ácido metacrílico que contiene 10 % de ácido metacrílico
 10. contenido, uniformemente distribuido a través del mismo, un ión metálico tal como sodio (por ejemplo, patente USA Nº 3.338.379, 29 de agosto de 1.967, Rees, ejemplo 1) tal como los materiales comercialmente disponibles por Surlyn A1555 (marca registrada), densidad específica
 15. 0,93-0,96. El lubricante de tipo III puede ser un poliuretano termoplástico (por ejemplo, de una dureza Shore A de 90), tal como politetrametilenglicol-difenilmetano-diisocianato-1,4-butanodiol-poliuretano (por ejemplo, patente USA Nº 2.899.411, 11 de agosto de 1.959, Schollen
 20. berger, ejemplo 1) tales como los materiales comercialmente disponibles con el nombre "Estane 5701" (marca registrada) o similares. El lubricante de tipo IV puede ser un polietilenglicol de peso molecular 4.000, por ejemplo, "Carbowax 4.000" (marca registrada). El lubricante
 25. V puede ser ácido oleico u otro ácido graso superior. Los materiales de la Tabla IV pueden cargarse a un Banbury que ha sido precalentado a 115,5°C mezclándose entonces durante 3 minutos; alcanzando una temperatura máxima de procesamiento de 182°C. Se descarga cada
 30. lote, y se lamina en un molino, se corta y se ensaya,



- obteniendo los resultados indicados en la Tabla IV. La extrusionabilidad fue evaluada tanto por extrusión de una varilla de 3,175 mm desde un Brabender como por extrusión de una tira de 31,75 mm por 0,635 mm a partir de un extruder convencional Davis (modelo 15 T, N° de Ser. E 2981), temperatura posterior 188, 204 ó 219°C; temperatura frontal 232°C, temperatura de la tolva 232°C, temperatura de la boquilla 232°C; relación de compresión del husillo, 2,5/1; velocidad del husillo, 10 rpm; grado de tamiz, malla 60, 100, 100. La comparación del experimento 26 (ningún lubricante), Tabla IV, con el experimento 25 del "Polímero Base" Tabla V, demuestra que el cizallado adicional del experimento 26 mejora realmente la extrusión, incluso sin lubricante, pero a expensas de una disminución del factor de comportamiento. Los lubricantes, en los experimentos 27-32, optimizan las características de extrusión y se realzan o se retienen sustancialmente las propiedades físicas.

Tabla III - Polímero Base

	<u>Ingredientes (partes)</u>	<u>Experimento 25</u>
20.	EPDM I	80
	Polipropileno I	20
	Peróxido I	0,5
	Temp. de procesado, °C	177-204
25.	Periodo de procesado, minutos	13
	Gel, %	87
	Hinchamiento, %	6
	ML-5-177°C	32
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	74,9



Tabla III - Polímero Base (Continuación)

<u>Ingresos (partes)</u>	<u>Experimento 25</u>
Módulo al 100 %, kg/cm ²	49,7
Alargamiento, %	220
Alargamiento a la rotura, %	23
Dureza, Shore A	72
Factor de comportamiento, kg/cm ² x 10 ³	0,714
Lisura de extrusión (varilla de 3,175 mm)	8

Tabla IV

<u>Experimento No.</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>32</u>
Polímero Base, partes	100	100	100	100	100	100	100
Lubricante, tipo	-	I	II	III	III	IV	V
Lubricante, partes	-	1,0	1,0	0,5	1,0	1,0	1,0
Temp. de procesado, °C max.	182	182	182	182	182	182	182
Periodo de procesado, minutos	3	3	3	3	3	3	3
Gal, %	84	85	85	87	87	87	84
Finchamiento, %	6	6	7	6	6	6	7
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	56,7	59,5	64,4	64,4	62,7	58,1	60,2
Módulo al 100 %, kg/cm ²	39,9	42,0	44,8	38,5	45,5	41,3	42,0
Alargamiento, %	210	230	210	220	230	220	220
Alargamiento a la rotura, %	23	15	18	21	23	20	20
Dureza, Shore A	73	74	73	73	73	72	72
Factor de comportamiento, kg/cm ² x 10 ³	0,546	0,91	0,749	0,672	0,623	0,63	0,658
Lisura de extrusión, varilla de 3,175 mm (Brabender)	9	10	10	-	9	10	10
Lisura de extrusión, 25,4 mm x 6,35 mm (Davis)	9	8	10	10	10	10	10



401535

EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra adicionalmente la práctica de la invención. Los materiales mostrados en la Tabla V se introducen en un Banbury frío. Transcurridos 2,5 minutos de mezclado, se alcanza una temperatura de procesado de 188°C, a cuya temperatura se continúa el semicurado con cizallado durante 4 minutos. A continuación, se detiene el mezclado y se añade una parte de antioxidante (tiodi-propionato de dilaurilo). A continuación, se detiene el cizallado y se continúa durante 1 minuto más a una temperatura de procesado de 188°C. Las mezclas dinamicamente semicuradas se descargan del mezclador, se laminan en un molino a 135°C, se cortan y se ensayan, mostrándose los resultados en la Tabla V.

Tabla V

<u>Experimento No.</u>	<u>33</u>	<u>34</u>	<u>35</u>	<u>36</u>	<u>37</u>	<u>38</u>
EPDM I	80	70	60	80	70	60
Polipropileno I	20	30	40	-	-	-
Polietileno A.D.	-	-	-	20	30	40
Peróxido I	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Temperatura de procesado, °C	188	188	188	188	188	188
Tiempo de procesado, minutos	7	7	7	7	7	7
Gal, %	83	89	90	86	92	93
Hinchamiento, %	8	6	4	5	5	4
Resistencia a la tracción kg/cm ²	73,5	96,6	111,3	97,3	133,0	140,0
Módulo al 100 %, kg/cm ²	56,7	66,5	77,0	83,3	126,0	139,3
Alargamiento, %	240	340	450	140	110	130
Alargamiento a la rotura, %	21	65	160	8	5	20
Dureza, Shore A	77	85	92	77	85	90
Factor de comportamiento, kg/cm ² x 10 ³	0,84	0,511	0,315	1,175	1,834	0,91
Lisura de extrusión (Draben- der)	9	9	10	8	8	9



EJEMPLO 5

5. Este ejemplo ilustra el hecho de que el semicurado dinámico, es decir el semicurado realizado mientras se cizalla o mastica la mezcla, al contrario que el semicurado estático realizado sin ninguna operación de trabajo dinámico de la mezcla, constituye una importante característica de la invención.

10. En el primer experimento, ejemplo 39 de la Tabla VI, el curado dinámico parcial de la mezcla es realizado de acuerdo con la invención, en la forma siguiente:

15. En un Banbury que había sido calentado a 115,5°C, se introducen 80 partes de EPDM I, 20 partes de Polipropileno I y 0,6 partes de Peróxido I. Se inicia el mezclado y en el espacio de 1,5 minutos se alcanza una temperatura de procesado de 182°C. Esta temperatura de procesado se mantiene a la vez que se continúa el masticado durante 7 minutos. Entonces, se detiene el masticado, se añade una parte de tiodipropionato de dilaurilo y se continúa luego el masticado durante 2 minutos más a una temperatura de procesado de 182°C. Las muestras se laminan, se cortan y se ensayan como anteriormente, mostrándose los resultados en la Tabla VI, experimento 39.

25. Con fines comparativos, se realiza un semicurado estático (experimento 40 de la Tabla VI, que se encuentra fuera del alcance de la invención) en la forma siguiente:

30. Se mezclan en un Banbury, durante 7 minutos, a 182°C (sin peróxido), 80 partes de EPDM I y 20 partes de Polipropileno I, se enfria a continuación la mezcla en un molino a 121°C, mientras que se moltura a 135°C, se



- añaden 0,6 partes de Peróxido I y se dispersa completamente. El material se lamina y las tiras son estaticamente semicuradas en un horno mediante calentamiento a 204°C en un período de 5 minutos y a continuación se calienta a 204°C durante 7 minutos. Las propiedades de la mezcla estaticamente parcialmente reticulada, resultante, se muestran en la Tabla VI, experimento 40.

Tabla VI

	<u>Experimento</u>	<u>39</u>	<u>40</u>
10.	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	72,8	42,7
	Módulo al 100 %, kg/cm ²	56,7	42,0
	Alargamiento, %	230	150
	Alargamiento a la rotura, %	21	25
	Dureza, Shore A	77	75
15.	Factor de comportamiento, kg/cm ² x 10 ³	0,805	0,259
	Gel, %	83	61
	Hinchamiento, %	8	10
	Lisura de extrusión	9	3

- Aunque los valores de contenido en gel y de hinchamiento del material estaticamente semicurado (experimento 40) caen dentro de la gama deseable, las propiedades físicas no son comparables de ningún modo con las propiedades de la mezcla dinamicamente tratada (experimento 39). A pesar del hecho de que se utilizan el mismo nivel de curado y, el mismo agente de curado y, para fines prácticos, idéntico tiempo de curado y temperaturas de curado, el comportamiento de la mezcla dinamicamente semicurada demuestra inesperadamente una considerable ventaja.



EJEMPLO 6

La Tabla VII compara los resultados obtenidos con EPDM I contra los obtenidos con un caucho de copolímero binario de EPM saturado (relación E:P, 50:50; viscosidad Mooney 60 a 99°C).

Tabla VII

<u>Experimento</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
<u>Ingredientes (partes)</u>		
EPDM I	80	-
10. EPM	-	80
Polipropileno I	20	20
Peróxido I	0,6	0,6
Temp. de procesado, °C	193	193
Periodo de procesado, minutos	7	7
15. Resistencia a la tracción, kg/cm ²	73,5	20,3
Módulo al 100 %, kg/cm ²	56,0	3,5
Alargamiento, %	150	210
Alargamiento a la rotura, %	15	90
Dureza, Shore A	79	65

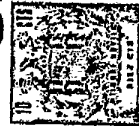
20.

N O T A
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el Nº de Serie 171.328 de 12 de agosto de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia

25.

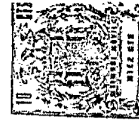
30.



del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES TERMOPLASTICAS; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la preparación de composiciones termoplásticas, caracterizado porque comprende mezclar un caucho de copolímero monoolefínico, un plástico poliolefínico y un agente de curado para el mismo; y trabajar dinámicamente los materiales a la temperatura de curado, para producir un curado parcial.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el caucho de copolímero monoolefínico se mezcla en una cantidad de 50 a 90 partes en peso y el plástico poliolefínico en una cantidad correspondiente de 50 a 10 partes en peso.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente de curado se mezcla un peróxido orgánico.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla parcialmente curada tiene un contenido en gel del 45 al 96 % en peso, medido en ciclohexano, a 22,7°C.
25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla parcialmente curada tiene un tanto por ciento de hinchamiento del orden de 2 a 15 %, medido en ciclohexano, a 22,7°C.
30. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como caucho de copolímero monoolefínico se mezcla un terpolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado, el contenido en gel de la mezcla parcialmente cura-



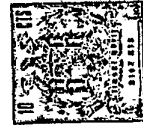


da es del 60 al 93 % y el tanto por ciento de hinchamiento de la mezcla parcialmente curada es del 2 al 10 %, medido en ciclohexano, a 22,7°C.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como caucho de copolímero monoolefínico se mezclan 60 a 80 partes en peso de un copolímero cauchutoso de por lo menos dos α -monoolefinas diferentes con al menos un polieno copolimerizable; como plástico de poliolefina se mezcla, correspondientemente, de 40 a 10. 20 partes de polietileno o polipropileno; la temperatura de curado es de 70 a 287°C y el tiempo de curado es de 3 a 20 minutos para producir un contenido en gel en la mezcla del 45 al 96 %, medido en ciclohexano, a 22,7°C.

15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como caucho se mezclan de 50 a 90 partes en peso de un caucho de copolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado; como plástico de poliolefina se mezclan correspondientemente de 50 a 10 partes en peso de polietileno o polipropileno, incorporándose el 20. agente de curado peroxi en una cantidad suficiente para producir un contenido en gel, en la mezcla procesada por masticación, del 45 al 96 % en peso, medido en ciclohexano a 22,7°C, y siendo dicho contenido en gel como mínimo del 10 % más elevado que el contenido en gel de la mezcla 25. similamente procesada en ausencia del agente de curado.

30. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque después de masticar los materiales para producir dicho contenido en gel, se añade a la mezcla un agente barredor de radicales en una cantidad suficiente para inactivar cualquier agente de curado peroxi



residual.

5. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como caucho se mezclan de 50 a 90 partes en peso de caucho de terpolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado, el plástico de poliolefina se mezcla en una cantidad correspondiente de 50 a 10 partes en peso de polietileno o polipropileno y el semicurado es suficiente para incrementar el contenido en gel en al menos un 20 % en peso, medido en ciclohexano a 22,7°C.
10. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el agente de curado es un peróxido orgánico y la resina es polipropileno.
15. 12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el semicurado se realiza a una temperatura como mínimo tan elevada como la temperatura de activación del agente de curado de tipo peróxido, durante un tiempo igual a por lo menos 4 vidas medias del agente de curado.
20. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque al final del semicurado se añade un barredor de radicales libres.
25. 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como caucho se mezclan de 50 a 80 partes en peso de terpolímero de etileno-propileno-diciclo-pentadieno y el plástico en una cantidad correspondiente de 50 a 10 partes de resina de polipropileno, e incorporándose el agente de curado peroxi en una cantidad suficiente para incrementar el contenido en gel de la mezcla en al menos un 10 %, medido en ciclohexano a 22,7°C,
30. siendo la mezcla así semicurada un material termoplástico

401535

- 42 -

- 9



procesable capaz de conformarse en artículos elastoméricos que poseen una baja deformación permanente sin vulcanización.

5. 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque como resultado del semicurado, el factor de comportamiento de la mezcla es de por lo menos 20 % más elevado que el de otra mezcla similar no semicurada, viniendo expresado el factor de comportamiento F.C. por la expresión:

10.
$$F.C. (kg/cm^2 \times 10^3) = \frac{\text{(Resistencia a la tracción, } kg/cm^2)}{\text{Alargamiento a la rotura, \%}} \times \text{(Alargamiento a la rotura, \%)}$$

16.- Procedimiento para la preparación de composiciones termoplásticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 42 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 9 JUN. 1972

UNIROYAL, INC.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmados J. Suarez Diaz

Jesús Suárez