

408697



408697

P.- 52.555

Case No. RC. 5086/5225

FC. 8-7-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C08F, B29F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DUNLOP LIMITED

entidad británica

con domicilio en Dunlop House, Ryder Street, St.

James's, Londres S.W. 1. Inglaterra

por: " UN METODO DE PRODUCIR UN ARTICULO COMPUESTO MOL-  
DEADO DE CAUCHO Y PLASTICO "  
(Clase Internacional C08f B29f)

11.6.75

- 1 -

408697



Este invento se refiere a un método de producir artículos compuestos moldeados de caucho y plástico.

De acuerdo con el presente invento un método de producir un artículo compuesto moldeado de caucho y plástico comprende moldear por inyección o transferencia un polímero de olefina polimerizado en solución a baja presión, termoplástico, sustancialmente lineal y cristalino, seleccionado de polipropileno, polietileno de alta densidad, y copolímeros de etileno o propileno uno con el otro y/o con una cantidad secundaria de al menos otro monómero olefínico, de modo que, en estado fundido, se pone en contacto con una composición de caucho prevulcanizado que contiene un polímero olefínico cauchoide prevulcanizado, encontrándose presente dicho polímero olefínico cauchoide prevulcanizado en una cantidad de no más de 70% en volumen de la composición y seleccionándose de copolímeros de etileno/propileno que contienen de 20 a 85% en moles de unidades derivadas de etileno, y terpolímeros de etileno/alfa-olefina/polieno que contienen de 20 a 85% en moles de unidades derivadas de etileno y de 0,1 a 10% en moles de unidades derivadas de polieno y de 0,1 a 10% en moles de unidades derivadas de polieno y teniendo dicho polímero olefínico polimerizado a solución de baja presión, cristalino y sustancialmente

408697

24



lineal un índice de fusión o una velocidad de flujo mínima de no menos de 0,25 cuando se mide de acuerdo con las condiciones de ensayo especificadas en la norma ASTM D 1238-65 T.

5                    Por definición, la composición de caucho "prevulcanizada" está en estado vulcanizado (es decir, reticulado, no termoplástico) antes de ponerla en contacto con el polímero olefínico polimerizado en solución a baja presión, termoplástico, sustancialmente lineal y cristalino, y no se produce vulcanización detectable cuando  
10 se efectúa el contacto.

Aunque la unión adecuada se consigue con composiciones de caucho que contienen hasta 70% en volumen de un polímero olefínico cauchoide prevulcanizado, pueden  
15 obtenerse uniones particularmente buenas con composiciones de caucho que contienen de 5 a 55% en volumen de polímero olefínico cauchoide prevulcanizado. Los otros ingredientes de la composición de caucho pueden ser los usualmente empleados en las composiciones de caucho, especialmente una o más cargas, por ejemplo negro de humo,  
20 y uno o más aceites extendedores.

Un ejemplo típico de terpolímero de etileno/  
propileno/polieno para empleo en calidad de polímero olefínico cauchoide prevulcanizado es un terpolímero de etileno,  
25 propileno y un dieno hidrocarbonado, comunmente de-

408697



nominado "EPDM".

El polímero olefínico polimerizado en solución a baja presión, sustancialmente lineal y cristalino es termoplástico en el artículo complejo de plástico y caucho resultante. Ejemplos de copolímeros termoplásticos adecuados son: copolímeros de etileno/propileno, etileno/propileno/buteno-1, etileno/propileno/hexeno-1, etileno-buteno-1, etileno/hexeno-1, propileno/buteno-1 y propileno/hexeno-1, y copolímeros de etileno y/o propileno con una cantidad secundaria de un dieno hidrocarbonado, por ejemplo butadieno. Aunque los copolímeros que contienen unidades derivadas de una alfa-olefina que tiene tres o más átomos de carbono pueden tener ramificaciones cortas, estas ramificaciones no son significativamente largas y por tanto en conjunto los copolímeros son sustancialmente lineales.

El polímero termoplástico puede encontrarse en una composición con los ingredientes normalmente amasados con tales polímeros, por ejemplo cargas y agentes de refuerzo.

Esta invención puede utilizarse en la fabricación de muchos artículos que hasta ahora han sido preparados como artículos compuestos de metal y caucho, por ejemplo diafragmas de válvulas que tienen un cuerpo de caucho con una inserción de plástico, cuerpos de válvulas



24

408697

de neumáticos, absorbedores de choques, bancadas de motores, amortiguadores de vibración, resortes de compresión, casquillos de torsión, acoplamientos de transmisión flexibles, etc.

5                   La invención se ilustrará ahora mediante los Ejemplos siguientes:

EJEMPLO I

10                   Se vulcanizaron composiciones de caucho de las formulaciones indicadas en la Tabla I, durante 60 minutos a 150°C en un molde que medía 8,0 mm x 76,2 mm x 228,6 mm. Después se cortaron de las láminas de cada muestra, placas de 50,8 mm cuadrados y 8,0 mm de espesor, que se colocaron a su vez en un molde de 12,7 mm x 50,8 mm x  
15                   50,8 mm. Se inyectó en el molde polipropileno que tiene un índice de fusión de 3,0 (disponible en el comercio como Shell Carlona KM 61), desde una máquina de moldeo por inyección y se mantuvo durante 15 segundos a una presión de 94 MN/m<sup>2</sup>.

20                   El molde y la boquilla del inyector estaban respectivamente a 60°C y 300°C al comienzo del ciclo de inyección. Se dejó enfriar el artículo compuesto durante 75 segundos.

25                   La unión de cada muestra de caucho al polipropileno fue evaluada desprendiendo el vulcanizado de caucho

408697



del polipropileno y midiendo el área del polipropileno al que el vulcanizado se había adherido fuertemente. Estos resultados se muestran en la Tabla I:

TABLA I

5

<u>Muestra</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
EPDM ROYALENE 502)	100	100	100
Negro de humo ISAF	35	35	65
Aceite nafténico	4	56	56
10 Oxido de Zinc	5	5	5
Azufre	2	2	2
Mercaptobenzotiazol	1,5	1,5	1,5
Disulfuro de tetrametiltiuram	0,75	0,75	0,75
Dietil-ditiocarbamato de telurio	0,75	0,75	0,75
15 Tetrasulfuro de dipentametiltiuram	0,75	0,75	0,75
% en volumen de polímero olefínico	80,4	58,2	53,7
adherencia al polipropileno, %	Ninguna	80	100

(Nota: Todos los valores son partes en peso a menos que se indique otra cosa)

20

EJEMPLO II

Se repitió el Ejemplo I utilizando la formulación que se indica en la Tabla II:

11.6.75

408697



TABLA II

<u>Muestra</u>	<u>D</u>
EPDM (ROYALENE 502)	100
5 Arcilla Speswhite	150
Aceite nafténico	50
Oxido de zinc	5
Azufre	2
Mercaptobenzotiazol	1,5
10 Disulfuro de tetrametiltiuram	0,75
Dietyl-ditiocarbamato de telurio	0,75
Tetrasulfuro de dipentametilentiuram	0,75
% en volumen de polímero olefínico	49,6
adherencia al polipropileno, %	100
15	Fallo del caucho al desprender.

(Nota: Todos los valores son partes en peso  
a menos que se indique otra cosa)

EJEMPLO III

20

Se repitió el Ejemplo I utilizando las formula-  
ciones E y F indicadas en la Tabla III:

11.6.75

408697



TABLA III

<u>Muestra</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Copolímero EP (INTOLAN 36)	100	100
5 Negro de humo FEF	50	50
Aceite diluyente (Grange Alkene)	-	60
Azufre	0,4	0,4
Peróxido de dicumilo (Dicup 40 C)	10,0	10,0
% en volumen de polímero olefínico	76,7	48,0
10 adherencia al polipropileno %	Ninguna	100
		Fallo del caucho al desprender.

(Nota: Todos los valores son partes en peso  
a menos que se indique otra cosa)

15

EJEMPLO IV

La composición de caucho G de la formulación in-  
dicada a continuación fue vulcanizada a 150°C durante 60  
minutos, se preparó una muestra y se colocó en un molde  
según se ha descrito en el Ejemplo I.

20

11.6.75

408697



TABLA IV

<u>Muestra</u>	<u>G</u>
EPDM (ROYALENE 502)	100
5 Negro de humo FEF	105
Aceite nafténico	60
Oxido de zinc	5
Azufre	2
Mercaptobenzotiazol	1,5
10 Disulfuro de tetrametiltiuram	0,75
Dietil-ditiocarbamato de telurio	0,75
Tetrasulfuro de dipentametilentiuram	0,75
% en volumen de polímero olefínico	47,1

(Nota: Todos los valores son partes en peso a menos que se indique otra cosa).

Se inyectó a 300°C en el molde que contenía la muestra de caucho, un polímero cristalino de propileno y etileno en el que el etileno es un constituyente menor en menos de 5 moles por ciento y con un índice de flujo de fusión de 3,0 (disponible comercialmente como Propathe-  
ne GWM 101). La temperatura del molde era de 50°C. Al desprender el vulcanizado del copolímero de polipropileno, tuvo lugar el fallo del caucho.

408697



EJEMPLO V

5 Las composiciones de caucho H e I de las formu-  
laciones que figuran a continuación fueron vulcanizadas a  
150°C durante 60 minutos en un molde que medía 4,0 mm x  
76,2 mm x 228,6 mm. Se cortaron de la lámina placas que  
medían 4,0 mm x 76,2 mm x 101,6 mm y se colocaron a su  
vez en un molde que medía 9,5 mm x 76,2 mm x 101,6 mm.  
Un copolímero de bloque cristalino, de propileno y eti-  
leno, que contenía aproximadamente 80 moles por cien de  
propileno, que tiene un índice de fusión de 2,0 (dispo-  
nible comercialmente como Tenite 522VA), se inyectó a  
300°C en el molde que contenía la muestra de caucho y  
se mantuvo a una presión de 94MN/m<sup>2</sup> durante 15 segundos.  
La temperatura del molde era de 50°C. Se dejó enfriar el  
compuesto durante 75 segundos.

<u>Muestra</u>	<u>H</u>	<u>I</u>
EPDM (Royalene 502)	100	100
Negro de humo FEF	20	100
Aceite nafténico	20	100
Oxido de zinc	5	5
Azufre	2	2
Mercaptobenzotiazol	1,5	1,5
Dietil-ditiocarbamato de telurio	0,75	0,75
Tetrasulfuro de dipentametilentiuram	0,75	0,75

408697



<u>Muestra</u>	<u>H</u>	<u>I</u>
Disulfuro de tetrametiltiuram	0,75	0,75
% en volumen de polímero olefínico	79,0	42,9
5 Adherencia al copolímero de etileno/propileno, %	Ninguna	100
	Fallo del caucho al desprender.	

10 (Nota: Todas las partes están en peso a menos  
que se indique otra cosa)

15 Esta solicitud, que corresponde a la presenta-  
da en Gran Bretaña, el 18 de Noviembre de 1972 y el 20  
de Septiembre de 1972, bajo los Nº 53556/71 y Nº 43525/72,  
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente  
Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-  
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los  
que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25

1ª.- Un método de producir un artículo compues-

11.6.75

408697



to moldeado de caucho y plástico que comprende moldear por inyección o transferencia un polímero olefínico polimerizado en solución a baja presión, termoplástico, sustancialmente lineal y cristalino seleccionado de polipropileno, polietileno de alta densidad y copolímeros de etileno o propileno uno con el otro y/o con una cantidad secundaria de al menos otro monómero olefínico, de modo que se pone en contacto, en estado fundido, con una composición de caucho prevulcanizado que contiene un polímero olefínico cauchoide prevulcanizado, encontrándose presente dicho polímero olefínico cauchoide prevulcanizado en una cantidad de no más de 70% en volumen de la composición y seleccionándose de copolímeros de etileno/propileno que contienen de 20 a 85% en moles de unidades derivadas de etileno, y terpolímeros de etileno/alfa-olefina/polieno que contienen de 20 a 85% en moles de unidades derivadas de etileno y de 0,1 a 10% en moles de unidades derivadas de polieno y teniendo dicho polímero olefínico polimerizado en solución a baja presión, sustancialmente lineal y cristalino un índice de fusión o una velocidad de flujo mínima de no menos de 0,25 cuando se mide de acuerdo con las condiciones de ensayo especificadas en la norma ASTM D 1238-65 T.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el cual dicho polímero olefínico polimerizado en solución

11.6.75

408697



5 a baja presión, termoplástico, sustancialmente lineal y cristalino se selecciona de copolimeros de etileno/propileno, etileno/propileno/buteno-1, etileno/propileno/hexeno-1, etileno/buteno-1, etileno/hexeno-1, propileno/buteno-1 y propileno/hexeno-1.

10 3ª.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que el polímero olefínico polimerizado en solución a baja presión, termoplástico, sustancialmente lineal y cristalino es un copolímero de etileno/propileno con una cantidad secundaria de un dieno hidrocarbonado.

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que el dieno es butadieno.

15 5ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de caucho vulcanizado contiene de 5 a 55% en volumen del polímero olefínico cauchoide prevulcanizado.

20 6ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de caucho contiene una o más cargas y/o aceites extendedores.

7ª.- Un método de producir un artículo compuesto moldeado de caucho y plástico.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

11.6.75

408697



Esta Memoria consta de catorce hojas escritas  
a máquina por una sola cara,

Madrid, 24 JUN. 1975

P. A.

Alberto G. Elizalde  
Por Poder  
*Alto*

11.6.75  
MTR.

- 14 -

*AG*