

4 1 1 4 5 1

29



F. C. 14-3-75

Int. Cl.: CO8C

No. - 53.418
IT/VG Cas 521/521a

MEMORIA DESCRIPTIVA para solicitar

PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por VEINTE años

A nombre de PNEUMATIQUES, CAOUTCHOUC MANUFACTURE ET
PLASTIQUES KLEBER-COLOMBES

entidad sociedad anónima francesa

establecida en Place de Valmy, 92 Colombes, Francia.

por: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE PRODUCTOS CAUCHOIDES"

(Clase Internacional CO8c)

411451

29



Es bien conocido, en el terreno de la
fabricación de objetos de caucho, mezclar en el elastó-
mero de base cargas pulverulentas más o menos reforzantes
para obtener las mejores propiedades físicas y mecánicas
5 útiles para las aplicaciones consideradas. La carga refor-
zante más utilizada es ciertamente el negro de humo pero
también se utilizan óxido de zinc, sílice y otras cargas
menos reforzantes o inertes. También se han propuesto mez-
clas a base de elastómeros (es decir polímeros con propie-
10 dades semejantes al caucho que dan normalmente productos
elásticos) y plastómeros (es decir polímeros termoplásticos)
para obtener productos que presentan propiedades intermedias
entre las de los cauchos elásticos y las de las materias plás-
ticas desde el punto de vista de elasticidad, dureza, resis-
15 tencia a los choques, etc.

Por otra parte, para numerosos productos
acabados de caucho, se desea que tengan una gran ligereza
en flexión pero un alargamiento a la tracción tan reduci-
do como sea posible, lo que se obtiene de ordinario incorpo-
20 rando en el objeto de caucho refuerzos textiles flexibles
e inextensibles tales como los tejidos o los cordones de al-
godón, rayón, nilón, vidrio, metal, etc. Estos objetos pre-
sentan a escala macroscópica una estructura netamente hete-
rogénea comparada con la estructura homogénea de los artícu-
25 los de caucho reforzados únicamente con cargas pulverulentas



finas.

La asociación al caucho de refuerzos de productos textiles impone numerosas sujeciones en el curso de la fabricación. Para obtener el enlace del caucho a los elementos textiles, éstos deben ser tratados previamente, en general, con mezclas de adherencia o deben incorporarse al caucho agentes de enlace especiales. Por otra parte, durante la fabricación, el grado muy alto de inextensibilidad de los cordones textiles se opone, desde antes de la vulcanización, a una fácil puesta en forma de los modelos que permitiría la plasticidad de la mezcla de caucho todavía sin vulcanizar. Se ha considerado entonces reemplazar los refuerzos de tejidos a las telas de cordones textiles con finos por fibras cortas discontinuas previamente cortadas e incorporadas en la matriz de elástomero para obtener mezclas relativamente homogéneas que, en estado crudo, son todavía bastante deformables en todos los sentidos y que, después de la vulcanización, son poco o muy poco extensibles. Pero esta vía está muy limitada porque el trabajo de mezclado y de manufacturado de las mezclas se hace muy difícil con los útiles habituales desde que la proporción de fibras cortas añadidas al caucho sobrepasa un valor pequeño. Además, las propiedades mecánicas de los productos de caucho obtenidos, tales como la flexibilidad y el calentamiento por histéresis, están con frecuencia desfavorablemente influidas. Las aplicaciones prácti-

411451



cas de estas mezclas de caucho y fibras cortas, han sido, por consiguiente, poco numerosas.

La invención tiene por objeto la obtención de productos de caucho flexibles, homogéneos a escala
5 macroscópica, pero que no obstante presentan una resistencia al alargamiento muy elevada, al menos en una dirección.

Estos productos de caucho comprenden un elastómero natural o sintético y una carga dispersa en el caucho y que consta de 5% por lo menos de una poliole-
10 fina cristalina de masa molecular muy elevada, igual o superior a 500.000, en finas partículas que, en proporción notable, son estiradas en forma de fibrillas alargadas que tienen un diámetro de sección inferior a 5 micras. A título in-
dicativo estas fibrillas tienen en su mayor parte un diámetro
15 del orden de la micra y una longitud del orden de 2 a 20 milímetros.

La finura de estas fibrillas y su dispersión en el elastómero hacen que los productos de caucho en cuestión conserven un carácter homogéneo análogo al de los
20 productos de caucho que no comprenden sino cargas pulverulentas finas tales como el negro de humo. No obstante, estas fibrillas de poliolefina de masa molecular elevada dan a estos productos de caucho una resistencia al alargamiento que sobrepasa en mucho la de todos los productos de caucho flexibles
25 y homogéneos y que puede alcanzar valores comparables a la de

411451

29



los productos de caucho reforzados por telas de tejidos o por telas de cordones textiles. Por resistencia al alargamiento muy elevada es necesario entender aquí, sin embargo, una resistencia tal que el módulo dinámico del producto medido en las condiciones indicadas es superior a 1000 kg/cm². Esta resistencia puede estar representada también por un módulo de elasticidad, y, en este caso, es superior a 20 kg/cm² para un alargamiento de 1% solamente.

Las fibrillas de poliolefina repartidas en el caucho tienen con ventaja una orientación preferente, de suerte que los productos tienen propiedades de alargamiento diferentes según las direcciones, o bien un módulo de elasticidad que en sentido longitudinal (es decir en el sentido de la orientación preferente de las fibrillas) es más elevado que en sentido transversal, por ejemplo de 10 a 100 veces más elevado.

Los productos de caucho pueden contener también una o varias de otras cargas, en especial negro de humo, en proporción variable según las propiedades deseadas para cada producto. El negro de humo puede ser especialmente útil en el caso de productos anisótropos de los cuales ha estado en interrogante, con objeto de aumentar la resistencia del producto en sentido transversal con respecto al sentido de orientación de las fibrillas de poliolefina, asegurando esencialmente estas últimas la resistencia del producto en el sen-

411451



tido longitudinal de orientación de las fibrillas.

La invención se refiere también a un procedimiento para la obtención de estos productos que consiste en amasar la mezcla de caucho y poliolefina de masa molecular muy elevada a una temperatura próxima y de preferencia superior al punto de fusión de la poliolefina, para obtener una formación de fibrillas in situ de las partículas de poliolefina, y tratar después la mezcla de modo que se mantengan las partículas en estado de fibrillas en el producto de caucho elástico final.

La poliolefina puede ser incorporada en frío, al comienzo del mezclado, de preferencia en forma de polvo fino, o en caliente en el curso de la operación, al estado de polvo o en estado fundido o reblandecido por el calor; no obstante siempre es necesario amasar la mezcla de caucho y de poliolefina a una temperatura próxima o superior a la del punto de fusión, para fundir las partículas de poliolefina y para desarrollar, en el curso de esta operación, fuerzas de cizallamiento que provocan una división de las partículas más gruesas así como el estiramiento de una proporción notable de estas partículas que forman entonces fibrillas alargadas que pueden tener un diámetro del orden de la micra y una longitud del orden de 2 a 20 milímetros.

Cuando el mezclado se comienza en un mezclador interno y se continúa en un mezclador de cilindros habi

411451



- tual o cuando se realiza enteramente en un mezclador de cilindros, se obtiene una orientación preferente más o menos impulsada, de las fibrillas de poliolefina en el sentido del estiramiento de la hoja entre los cilindros.
- 5 Lo mismo sucede cuando la mezcla realizada con no importa que aparato se trata a continuación, a una temperatura próxima o superior a la temperatura de fusión de la poliolefina, con un aparato que estira la mezcla, como un mezclador de cilindros, una calandria o una extrusora. Los
- 10 productos obtenidos a partir de estas mezclas pueden tener un grado elevado de anisotropía, o bien un módulo de elasticidad longitudinal mucho más elevado que el módulo de elasticidad transversal con relación al sentido de orientación de las fibrillas.
- 15 Cuando el producto ha sido mezclado en caliente, como se ha indicado anteriormente, para obtener una formación de fibrillas in situ de las partículas de poliolefina, es esencial tratar inmediatamente el producto para conservar este estado de fibrillas de la poliolefina.
- 20 En efecto, se ha observado que si no se toma ninguna precaución particular, las fibrillas de poliolefina de la mezcla tienden a contraerse como consecuencia de fuerzas visco-elásticas inducidas y a transformarse en partículas sin alargar o poco alargadas. Los productos de caucho obtenidos con esta
- 25 mezcla tienen entonces resistencias al alargamiento mu-

411451



cho más pequeñas. Del mismo modo, cuando la mezcla se so-
mete a una segunda operación de mezclado a una temperatura
inferior a la del punto de fusión de la poliolefina, esta
operación tiende, probablemente, a romper las fibrillas de
5 poliolefina.

Un medio de tratamiento para mantener en
el producto las partículas de poliolefina al estado de fi-
brillas alargadas consiste en enfriar la mezcla hasta una
temperatura inferior a la temperatura de fusión de la polio-
10 lefina, manteniéndola bajo tensión para impedir que se con-
traiga. Por consiguiente, mezclas enfriadas de este modo dan
productos que tienen módulos de elasticidad mucho más ele-
vados que las mismas mezclas enfriadas libremente y se puede
suponer, según las comprobaciones de la firma solicitante,
15 que el enfriamiento bajo tensión de las mezclas contribuye
fuertemente a fijar las partículas de poliolefina estiradas
en fibrillas, que, luego, no pueden contraerse elásticamente
en el seno de la mezcla. Cuando la mezcla ha sido trabajada
en un mezclador de cilindros, en un molino o en una calan-
20 dria o cualquier otro aparato que provoque la orientación
preferente de las fibrillas, el enfriamiento bajo tensión de
las hojas o de las bandas permite obtener productos con mó-
dulo muy alto en sentido longitudinal y con relación de ani-
sotropía muy elevada.

25 El tratamiento precedente puede asociarse o

411451

29



completarse con un tratamiento térmico que tiene por efecto reforzar la tenacidad de las fibrillas obtenidas por estiramiento de las partículas de poliolefina en el curso del mezclado. Este tratamiento complementario consiste en calentar de nuevo la mezcla que ha sido enfriada bajo tensión y mantener algún tiempo esta mezcla a una temperatura próxima al punto de fusión de la poliolefina impidiéndola contraerse. También, para evitar recalentarla, se puede mantener a la citada temperatura la mezcla que sale del mezclador, impidiéndola por completo que se contraiga. Este tratamiento térmico, que corresponde a una especie de recocido de las fibrillas de poliolefina en el seno de la mezcla, va seguido de un enfriamiento no libre de la mezcla. Cuando la mezcla es a base de un elastómero vulcanizable, este tratamiento térmico puede llevarse a cabo simultáneamente con la vulcanización del elastómero. Cuando la mezcla es a base de un elastómero no vulcanizable este tratamiento térmico puede llevarse a cabo en el momento de un simple moldeo o prensado e ir seguido de un enfriamiento de la mezcla por debajo del punto de fusión de la poliolefina.

Los cauchos pueden ser utilizados para la obtención de productos de caucho según la invención que comprenden la mayor parte de los cauchos conocidos y, en particular, el cis 1,4-poliisopreno (caucho natural o sintético), el cis-polibutadieno, los copolímeros de estireno-butadieno

411451

29



pileno isotáctico.

En el caso de mezclas vulcanizables, el hecho de que el caucho y la poliolefina deban ser trabajados a una temperatura próxima a la temperatura de fusión de la poliolefina (138°C para el polietileno y 167-
5 -170°C para el polipropileno), puede provocar dificultades para la incorporación de los agentes de vulcanización habituales. Esta incorporación puede ser llevada a cabo en el curso de una operación suplementaria del mezclado, efectuada a temperatura baja (es decir a una temperatura inferior a la temperatura de vulcanización) para evitar la "tostación" de la mezcla. Pero, como se ha indicado anteriormente, los vulcanizados obtenidos después, presentan módulos mucho menos elevados, probablemente porque esta operación
10 suplementaria de mezclado a baja temperatura tiende a romper una cierta proporción de fibrillas de poliolefinas.

Según la invención se puede evitar este inconveniente sumergiendo la mezcla de caucho-poliolefina en una solución que contiene un sistema de vulcanización, de
15 modo que se hace que los agentes vulcanizantes se difundan en la mezcla sin tener que amasar de nuevo.

También se puede evitar este inconveniente preparando dos lotes distintos de mezclas de caucho-poliolefina e incorporando en el curso del amasado de estas mezclas,
20 en una azufre y en la otra un sistema acelerador exen

411451



to de azufre libre. Los dos lotes se ponen en forma de láminas y las láminas de la mezcla con azufre se superponen en alternancia con las láminas de mezcla con el acelerador para formar un "sandwich" compuesto. Calentando después este "sandwich", el azufre y el agente acelerador se difunden de una a otra mezcla y reaccionan vulcanizando el conjunto.

También se puede vulcanizar por irradiaciones haciendo pasar el producto por un generador de electrones o bien por un generador de rayos gamma.

Asimismo se puede añadir hacia el final del mezclado un sistema de vulcanización que comprende un agente retardador potente, tal como por ejemplo el producto denominado P.V.I. vendido por la sociedad Monsanto, que permite homogeneizar el sistema de vulcanización en la mezcla en el curso de la última parte de la operación, sin riesgo de tostación.

A continuación se describen algunos ejemplos de preparación de productos conforme a la invención, a título de ejemplos no limitativos. En todos estos ejemplos las partes se expresan en peso por 100 partes de elastómero.

Ejemplo 1

Se preparan dos lotes idénticos de una mezcla de caucho, a base de caucho de estireno-butadieno (S.B.R.)

411451

29



y de un polietileno de masa molecular alta "Hostalen GUR"
(polietileno que tiene un peso molecular medio de 1.000.000
medido por viscosimetría, en forma de polvo fino que tiene
una granulometría media del orden de 100 micras, un punto
5 de fusión de 138°C y una densidad de 0,945). La composición
es la siguiente:

S.B.R.	100
Polietileno	30
Fenil-beta-naftilamina	1
(anti-oxígeno)	
Oxido de zinc	3,5
Acido esteárico	2

10

El mezclado se lleva a cabo sobre un mez-
clador de cilindros, incorporándose el polietileno en pol-
vo al principio cuando el caucho está a una temperatura de
15 60 a 80°C aproximadamente, lo que facilita la dispersión.
La mezcla se trabaja después durante 10 minutos aproxima-
mente a la temperatura de 156°C.

En el transcurso del mezclado de uno de
20 los lotes se le añaden 4 partes de azufre, 3 minutos aproxi-
madamente, antes del final de la operación. Durante el trans-
curso del mezclado del otro lote se le añaden 2 partes de ace-
lerador dietilditiocarbamato de zinc.

Cada lote de mezcla se extrae del mezcla-
25 dor en forma de láminas delgadas que se enfrían bajo tensión

411451



para impedir que se contraigan longitudinalmente y después se vulcanizan juntas y bajo presión a 120°C durante 35 minutos, láminas alternadas de uno y otro lote de mezcla.

Las propiedades del producto obteni-

5 do son las siguientes:

	sentido <u>longitudinal</u>	sentido <u>transversal</u>
Módulo de elasticidad a 1% de alargamiento (kg/ 10 cm ²)	185	
Módulo de elasticidad a 100% de alargamiento (kg/cm ²)		40
Resistencia a la rotura 15 (kg/cm ²)	1.043	136
Alargamiento a la rotura	5,5%	360%
Módulo dinámico	11.525 (a)	152(b)
Angulo de pérdida	3,9°	6,2°

20 (a) ensayos en extensión con una tensión previa de 3%, una frecuencia de 7,5 Hz y una amplitud de 0,5% de la deformación dinámica (el valor indicado representa la pendiente de la recta de tracción).

25 (b) ensayos en extensión con una tensión previa de 15%, una frecuencia de 7,5 Hz y una amplitud de 5% de la deformación dinámica (el valor indicado re-

411451



presenta la pendiente de la curva de tracción llevada al origen).

Estas propiedades muestran marcadamente una relación de anisotropía extremadamente elevada del orden de 100, un módulo muy alto en sentido longitudinal, y un módulo mucho menos elevado en sentido transversal. El producto obtenido es, a este respecto, comparable con una tela de tejido Cord constituido por cordones textiles paralelos incrustados en una capa de caucho vulcanizado ordinario.

El ángulo de pérdida, pequeño, traduce una histéresis pequeña del producto.

Ejemplo 2

Se preparan como en el ejemplo 1, dos lotes idénticos de una mezcla de caucho a base de caucho natural, negro de humo y polietileno de masa molecular alta :

	Caucho natural	100
	Negro HAF	20
	Polietileno	20
20	ZnO	5
	Acido esteárico	3
	Santoflex 13 (antioxidante)	2
	Aceite Dutrex	3
25	La mezcla se trabaja en caliente sobre un	

411451



mezclador de cilindros a la temperatura de 156°C durante
unos 15 minutos; y, como en el ejemplo anterior, se añaden
a uno de los lotes 4 partes de azufre 3 minutos antes del
final de la operación. Por otra parte se añaden al otro
5 lote 2 partes de acelerador dietilditiocarbamato de zinc.

Después de enfriar bajo tensión las lá-
minas que salen del mezclador de cilindros y después de vul-
canizar a presión láminas alternadas, en "sandwich" de uno
y otro lote, a 120° durante 25 minutos, el producto obte-
10 nido presenta las propiedades siguientes:

	Sentido <u>longitudinal</u>	Sentido <u>transversal</u>
Módulo de elasticidad a 100% (kg/cm ²)		30
15 Resistencia a la rotura (kg/cm ²)	420	205
Alargamiento a la rotura	10%	490%
Módulo dinámico	7.430(a)	75 (b)
Angulo de pérdida	3,6°	7,3°

20 Estas propiedades son bastante compara-
bles con las del producto obtenido según el ejemplo 1.

Ejemplo 3

Se preparó en un solo lote una mezcla de
caucho, muy retardada, que tenía la composición siguiente:

411451

29



	Caucho natural	100
	Negro HAF	40
	Poliétileno (Hostalen GUR)	30
	Acido esteárico	3
5	ZnO	5
	Antioxidante Santoflex 13	2
	Aceite Dutrex	3
	Santocure MOR	0,75
10	A { Retardador P.V.I. Monsanto	1
	Azufre	2

La mezcla, sin el sistema de vulcanización A, se trabaja durante 6 minutos a 155°C en un mezclador de cilindros, después se añade el sistema A y se mezcla todavía durante 4 minutos. Se extrae la mezcla en lámina que se enfría bajo tensión para evitar la contracción longitudinal, y después se vulcaniza a presión a 141°C durante 50 minutos.

Las propiedades del producto obtenido son las siguientes :

22.3.73
FC

411451



	Sentido <u>longitudinal</u>	Sentido <u>transversal</u>
Módulo de elasticidad a		
2% (kg/cm ²)	225	
5 Módulo de elasticidad a 3%	335	
Módulo de elasticidad a 100%		59
Resistencia a la rotura		
(kg/cm ²)	580	219
Alargamiento a la rotura	5,5%	34%
10 <u>Ejemplo 4</u>		

Se incorpora a un caucho "termoplástico" Cariflex TR 4122 (copolímero secuencial de butadieno y estireno) 30 partes de polietileno Hostalen GUR en un mezclador de cilindros, a la temperatura de 105°C. La mezcla se trabaja durante 2,5 minutos a la temperatura de 156°C. Después de enfriar bajo tensión las láminas que salen del mezclador, el producto presenta las propiedades siguientes:

	Sentido <u>longitudinal</u>	Sentido <u>transversal</u>
20		
Módulo de elasticidad a 1%		
de alargamiento (kg/cm ²)	130	
Módulo de elasticidad a 100%		50
Resistencia a la rotura		
25 (kg/cm ²)	1.160	120
Alargamiento a la rotura	9,7%	42%



Ejemplo 5

Con objeto de determinar la influencia del tratamiento térmico de mezclas que contienen una poliolefina en forma de fibrillas in situ, se preparó una mezcla a base de caucho natural, negro y polietileno, análoga a la del ejemplo 3 pero sin los ingredientes de vulcanización. Muestras de esta mezcla enfriada bajo tensión a la salida del mezclador, se colocaron bajo presión en un molde de pistón y se recalentaron durante 1 hora a temperaturas diferentes, y después se enfriaron en el molde. Se midió la resistencia a la rotura de las diferentes muestras recalentadas de este modo, con respecto a la de un testigo sin recalentar.

Temperatura de recalentamiento bajo presión	Resistencia a la rotura kg/cm ²
Testigo sin recalentar	500
1º : 122°C	498
2º : 130°C	530
3º : 140°C	585
4º : 146°C	560
5º : 150°C	183

Se ve que el tratamiento térmico que consiste en calentar la mezcla a una temperatura próxima al punto



de fusión del polietileno (138°C) permite aumentar la tenacidad de esta mezcla (muestras 2, 3, 4). Se puede pensar que este tratamiento térmico produjo una estabilización de los cristales de polietileno en el seno de las fibrillas obtenidas por estiramiento de las partículas de polietileno en el transcurso del mezclado.

Ejemplo 6

Muestras de mezcla a base de caucho termoplástico "Cariflex" obtenida según el ejemplo 4, se sometieron a un tratamiento térmico de recocido por calentamiento bajo presión en un molde impidiendo su contracción, y después se enfriaron en las mismas condiciones que las del ejemplo 5 anterior. Se midieron los módulos y las resistencias a la rotura de las muestras calentadas durante 1 hora a diferentes temperaturas, comparativamente con las de un testigo sin recalentar.

Temperatura de recalentamiento bajo presión	Módulo a 2,5% (kg/cm ²)	Resistencia a la rotura (kg/cm ²)
Testigo sin recalentar	460	830
1° : 110°	460	820
2° : 121°	460	840
3° : 130°	490	860

411451



(continuación)

5	Temperatura de recalentamiento bajo presión	Módulo a 2,5% (kg/cm ²)	Resistencia a la rotura (kg/cm ²)
10	4º : 140º	600	920
	5º : 146º	530	780
	6º : 152º	430	600
	7º : 157º	150	280

Puede apreciarse que las muestras 3,4, y 5 tratadas a una temperatura próxima al punto de fusión del polietileno tienen propiedades de tracción mejoradas.

15 Asimismo se aprecia, como en el ejemplo 5, que el tratamiento térmico no debe llevarse a cabo a una temperatura que sobrepase sensiblemente la del punto de fusión de la poliolefina, sin peligro de alterar notablemente las propiedades de tracción.

20 Ejemplo 7

Se preparan dos lotes de la mezcla siguiente:

- Nitrilo-Butadieno BT 205 100
- Polietileno "Hostalen GUR" 30
- 25 - Fenil-beta-naftilamina 1

411451

29



- Oxido de zinc 3,5
- Acido esteárico 2

La mezcla se trabaja en caliente en una amasadora de cilindros durante 5 minutos a 152°C. En el primer lote se añaden 4 partes de azufre antes del final de la operación. En el segundo lote se añade al comienzo 1 parte de dietilditio-carbamato de zinc. Después de enfriar bajo tensión las láminas que salen del mezclador, se vulcaniza en "sandwiches" de láminas alternadas de uno y otro lote durante 45 minutos a 120°C.

Propiedades de los productos:	Sentido	
	<u>longitudinal</u>	<u>transversal</u>
-Módulo a 100% (kg/cm ²)		31,5
-Módulo a 1%	40 kg	
15 -Alargamiento a la rotura	15%	355%
-Resistencia a la rotura .		
(kg/cm ²)	490	56

Los ejemplos de realización anteriormente descritos muestran que se puede obtener, según la invención, productos de caucho flexibles y homogéneos con resistencias al alargamiento muy altas, reemplazando parcial o totalmente el negro de humo usual, por poliolefinas de masa molecular muy alta reducidas a pequeñas partículas puestas en forma de fibrillas in situ en el producto. Esta formación de fibrillas llevada a cabo mediante mezclado a una tempe-

29 MAR 1973



411451

tan cada una propiedades marcadas de anisotropia debidas
a la orientación de las fibrillas, pero teniendo cuidado,
durante el curso de este acoplamiento de que el sentido
de orientación de las fibrillas esté cruzado en dos lám-
5 nas del conjunto, por lo menos. De este modo se puede ob-
tener una lámina compuesta de alta resistencia según al
menos dos direcciones cruzadas perpendicularmente o según
otros ángulos. El acoplamiento y el enlace de estas lám-
nas o capas elementales puede ser obtenido en especial en
10 el momento de la vulcanización del producto en capas super-
puestas.

Los productos conforme a la invención
son susceptibles de multiples aplicaciones en todos los
terrenos de los artículos de caucho.

15

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que

22.3.73
FO

411451



se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento para la obtención de productos cauchoides flexibles y homogéneos que comprenden una matriz de elastómero natural o sintético en la que está dispersado al me-
10 nos 5% en peso de una poliolefina cristalina, cuya masa molecular es igual o superior a 500.000, productos en los que la poliolefina se encuentra al estado de finas partículas que, en proporción notable, son estiradas en forma de fibrillas alargadas
15 que tienen un diámetro inferior a 5 micras de modo que el producto presenta una resistencia al alargamiento muy alta, al menos en una dirección, o bien un módulo dinámico superior a 1000 kg/cm² o una resistencia al alargamiento superior a 20 kg/cm² a
20 1% de alargamiento, caracterizado porque se amasa la mezcla de caucho-poliolefina a una temperatura próxima o superior al punto de fusión de la poliolefina para obtener una formación de fibrillas in situ de las partículas de poliolefina, y porque después se trata la mezcla de manera que se mantiene una proporción notable de estas partículas al estado de fibrillas alargadas en el producto de caucho final.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que las fibrillas de poliolefina presentan un diámetro del orden de la micra y una longitud del orden de 2 a 20 milímetros aproximadamente.



411451



5 3ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones -
1ª ó 2ª, en el que las fibrillas de poliolefina están repartidas
uniformemente en el seno de una matriz de elastómero con una orien
tación dominante que da al producto una resistencia muy alta según
la dirección de orientación las fibrillas.

4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivin-
dicaciones 1ª. a 3ª, en el que también se añade a la masa que ha de
ser amasada una carga reforzante tal como negro de humo.

5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindi-
caciones 1ª a 4ª, en el que la poliolefina es polietileno.

10

6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivin-
dicaciones 1ª a 5ª, en el que la matriz está constituida por un elas
tómero vulcanizado.

15

7ª. -Procedimiento según una cualquiera de las reivin-
dicaciones 1ª a 5ª, en el que la matriz está constituida por un cau-
cho termoplástico no vulcanizado tal como un copolímero secuencial
de butadieno y estireno.

20

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracte-
rizado porque el producto resultante se presenta en forma de una -
lámina delgada o de una banda laminada o extruida que presentan en
sentido longitudinal de orientación de las fibrillas una resisten-
cia al alargamiento del orden de 10 a 100 veces superior a la resis
tencia al alargamiento en sentido transversal.

25

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el
que el producto resultante presenta una estructura estratificada
compuesta de dos o más capas superpuestas y soldadas unas a otras,
en cada una de cuyas capas las fibrillas de poliolefina están re-
partidas uniformemente en el seno de la matriz de caucho con una



411451



orientación dominante, siendo diferente esta orientación por lo menos en dos de las capas del producto.

5 10^a.- Un procedimiento según la reivindicación 9^a, caracterizado porque se amasa la mezcla de caucho-poliiolefina en un mezclador interno o en un mezclador de cilindros para obtener la formación de fibrillas de las partículas de poliolefina, y después se hace pasar la mezcla por un aparato tal como una calandria, cilindros o una extrusora que estira la mezcla mientras se encuentra a una temperatura próxima o superior al punto de fusión de la poliolefina, con el fin de orientar las fibrillas de poliolefina.

15 11^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 9^a ó 10^a, caracterizado porque, inmediatamente después del mezclado, se mantiene la mezcla bajo tensión para impedir que se contraiga mientras se enfría a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de la poliolefina.

20 12^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9^a a 11^a, caracterizado porque, después del mezclado, se mantiene la mezcla, o bien se la recalienta, a una temperatura próxima al punto de fusión de la poliolefina impidiendo completamente que la mezcla se contraiga, con el fin de aumentar la tenacidad de las fibrillas.

25 13^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9^a a 12^a y en el cual se incorpora el sistema de vulcanización en la mezcla por inmersión de dicha mezcla en



411451



una solución que contiene los agentes de vulcanización.

5 14ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9ª a 12ª y en la cual se incorpora en un primer lote de mezcla un agente vulcanizante a base de azufre y en un segundo lote de mezcla un acelerador exento de azufre libre, se da por separado a estas mezclas la forma de capas o láminas y se superponen las capas o láminas alternando las de la mezcla que contienen azufre y las de la mezcla que contiene el acelerador de vulcanización, para formar un conjunto que se lleva a la temperatura de vulcanización.

10 15ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9ª a 12ª y en la que se efectúa la vulcanización del producto por irradiaciones.

15 16ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9ª a 12ª y en la que se añade a la mezcla hacia el final del mezclado, un sistema de vulcanización que comprende un agente retardador potente.

20 17ª.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE PRODUCTOS CAUCHOIDES.

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

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

25

Madrid,

4 ENE. 1974

P.A. Alberto de Elizaburu
Por Fedat.

FC/EBL.

