

431353

25 NOV. 1974

P.- 58.874

2709 ES/MHP

Memoria descriptiva

Clase: C08F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de STAMICARBON B.V

entidad ~~corporativa~~ holandesa

con domicilio en Geleen, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MEZCLAS CON PEGAJOSIDAD
CRECIENTE"

(Clase Internacional C08d)

15.11.74.

El invento se refiere a un procedimiento para preparar mezclas con pegajosidad creciente o en formación, que están basadas en un copolímero cauchoide de etileno, al menos otro alfa-alqueno, y uno o más polienos y resinas que comunican pegajosidad.

5

Entre los polímeros cauchoides sintéticos conocidos, los que están compuestos por etileno, al menos otro alfa-alqueno, y uno o más polienos ocupan un lugar importante debido a su excelente resistencia al ozono, a las influencias climáticas y al envejecimiento. Estas favorables propiedades los hacen atractivos para emplear copolímeros de esta clase para una variedad de finalidades.

10

No obstante, copolímeros compuestos por etileno, al menos otro alfa-alqueno, y uno o más polienos, tal como ocurre con muchos elastómeros sintéticos, tales como copolímeros de estireno-butadieno, tienen poca o ninguna pegajosidad o pegajosidad en formación.

15

Se entiende aquí que "pegajosidad en formación" o simplemente "pegajosidad" significa la resistencia mecánica de unión que muestran superficies del mismo caucho no vulcanizado una hacia otra si son puestas en contacto a una presión moderada.

20

No obstante, es necesaria una pegajosidad suficientemente grande para la fabricación de muchos objetos, y en particular para la fabricación de objetos constitui

25

dos por diversas piezas o capas, tales como correas de transmisión, cintas transportadoras y más particularmente cubiertas de neumático para automoviles. En efecto, mediante una pegajosidad adecuada se obtiene una unión permanentemente buena entre las diversas partes o capas de que está constituido el artículo, durante el montaje y la vulvanización del mismo.

En el caso de los copolímeros cauchoides de etileno, al menos otro alfa-alqueno, y uno o más polienos, una solución para el déficit de pegajosidad se ha buscado en métodos de acuerdo con los cuales se fabrican objetos pegando separadamente cada una de las superficies de caucho conjuntamente para formar una estructura del tipo de emparedado con la ayuda de un adhesivo que es aplicado en capas. Tal procedimiento no sólo es complicado y por lo tanto no atractivo para aplicación industrial, sino que en la composición y aplicación de adhesivos de esta clase se emplean como regla general disolventes orgánicos inflamables, de manera que dicho método no es aconsejable, aunque sólo sea desde el punto de vista de la seguridad en el trabajo.

Otra posibilidad para la eliminación del déficit de pegajosidad de estos copolímeros que están compuestos por etileno, al menos otro alfa-alqueno, y uno o más polienos, es la de mezclar elastómeros que tengan por sí

5 mismos suficiente pegajosidad. Notablemente se ha inves-
tigado y buscado qué mezcla de caucho natural podría ofre-
cer una solución a este problema. Ha resultado, no obstan-
te, que han de mezclarse unas cantidades tan grandes de
caucho natural, para obtener una mezcla que tenga un ni-
vel aceptable de pegajosidad, que se reduce grandemente
la resistencia frente al ozono y al envejecimiento. De es-
te modo se pierden en un grado considerable las ventajas
implicadas al utilizar copolímeros de etileno, al menos
10 otro alfa-alqueno, y uno o más polienos. Además, ha resul-
tado que las propiedades físicas y mecánicas de estas mez-
clas después de vulcanización son apreciablemente menores
que las de los polímeros tomados por separado.

15 Asimismo, se han desarrollado numerosas resinas
que comunican pegajosidad, las denominadas agentes comuni-
cadores de pegajosidad, tales como productos de condensa-
ción de fenoles y aldehidos así como productos de condensa-
ción de acetileno, resinas fenólicas alcoholadas, tales
como las conocidas por la marca registrada Amberol ST 140 F,
20 resinas de isopreno fenoladas y resinas de copolímeros de
isopreno fenoladas. Estas resinas ofrecen la ventaja de
que pueden ser mezcladas por toda la masa del caucho y no
necesitan ser aplicadas en forma de capas sobre las super-
ficies de caucho. En la práctica, no obstante, ha resulta-
do ser necesario, con el fin de poder lograr un nivel de
25

pegajosidad que sea en cierto grado razonable, añadir agen
tes comunicadores de pegajosidad en cantidades tan grandes
que esto da como resultado un deterioro de las propiedades
del producto vulcanizado. Además de ello, estos agentes
5 comunicadores de pegajosidad emigran grandemente hacia
la superficie del caucho debido a la aplicación de estas
grandes cantidades, fenómeno que es denominado exsudación.
En los copolímeros cauchoides de etileno laminados y calan
drados existe un riesgo, debido al empleo de estas grandes
10 cantidades, de que durante el almacenamiento la exsudación
excesiva deshaga plenamente el útil efecto inicialmente
logrado e incluso lo transforme en un efecto desventajo-
so. Además de ello, la utilización de dichas grandes can
tidades de agente comunicador de pegajosidad es extrema
15 mente costosa. Si el agente comunicador de pegajosidad es
empleado en cantidades secundarias, se evitan en gran ma
nera estos desventajosos fenómenos; no obstante, desafor
tunadamente jasmás se ha logrado en la práctica con el em
pleo de tales cantidades una satisfactoria resistencia me
20 cánica de unión.

Estas experiencias, apoyadas por numerosos expe
rimentos con una gran variedad de agentes comunicadores
de pegajosidad y copolímeros cauchoides de etileno, han
hecho por lo tanto que los técnicos en la materia creen
25 que la pegajosidad de copolímeros cauchoides de etileno

no pueda ser aumentada por adición a los mismos de agentes comunicadores de pegajosidad de manera tal que se obtengan composiciones a base de copolímeros de etileno y agentes comunicadores de pegajosidad que tengan una satisfactoria resistencia mecánica de unión.

5

De las solicitudes de patente holandesas 7.113.143 y 7.113.144 es sabido que mezclas que consisten en copolímeros cauchoides de etileno, al menos otro α -alqueno, y uno o más polienos, juntamente con uno o más agentes comunicadores de pegajosidad, tienen una resistencia mecánica de unión buena sin precedentes, si el termograma registrado mediante calorimetría de exploración diferencial, en el cual termograma se representa gráficamente el calor de cristalización como una función de la temperatura, muestra un pico (pico de c.e.d.) cuyo máximo se encuentra a una temperatura entre -7 y 11°C . En este procedimiento, la mezcla de copolímero cauchoide de etileno, agente comunicador de pegajosidad y, posiblemente, los aditivos usuales, es almacenada durante muchas horas, después de lo cual se obtiene la deseada resistencia mecánica de unión. No obstante, dicho procedimiento no es atractivo en la práctica a causa del largo tiempo de almacenamiento. Si la mezcla es almacenada durante un tiempo más corto, la resistencia mecánica de unión obtenida será usualmente más baja. Adicionalmente, el valor de resistencia mecánica

10

15

20

25

15.11.74.

ca de unión es susceptible de experimentar variaciones indeseables.

5 La finalidad del invento es crear un procedimiento que, de una manera rápida y más segura, rinda composiciones con una resistencia mecánica grande y constante tal que las mismas puedan ser empleadas con resultados óptimos para la fabricación de diversos objetos, particularmente los constituidos por diversas capas tales como correas de transmisión, cintas transportadoras y principalmente cubiertas de neumático para vehículos.

10 Se ha encontrado ahora que en el caso de que el copolímero de etileno contenga enlaces C=C en la porción no lineal de las cadenas de polímero, teniendo los átomos de carbono de estos enlaces o bien dos grupos hidrocarbonados que están en posiciones relativas cis vecinales y que no forman parte del mismo sistema cíclico, o teniendo por lo menos tres grupos hidrocarbonados, puede obtenerse una resistencia mecánica de unión muy elevada y constante dentro de un período de tiempo muy corto, con tal de que la mezcla de copolímero de etileno, resina comunicadora de pegajosidad y, posiblemente, los aditivos usuales, sea expuesta a luz que tenga una longitud de onda entre 200 y 800 nanómetros en la presencia de oxígeno y de un agente fotosensibilizador y la mezcla, en estado no vulcanizado, tenga un alargamiento a la rotura de

al menos 500% y una resistencia a la tracción que se encuentre entre 1,5 y 50 kg/cm².

5 Resultó extremadamente sorprendente el hecho de que con la ayuda de luz, más particularmente con luz que comunica a la mezcla una gran energía radiada, juntamente con un agente fotosensibilizador en la presencia de oxígeno, se pudieran alcanzar valores constantes y altos de resistencia mecánica de unión en un período de tiempo muy corto, cosa que anteriormente no era posible o sólo era posible después de un largo período de almacenamiento con tal de que la mezcla tuviera elevadas propiedades mecánicas altamente específicas. De modo preferente, se emplea luz que comunica a la mezcla una energía radiada de al menos 2 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ por nanómetro.

15 Si bien ya en las solicitudes de patente holandesas antes mencionadas se empleaban copolímeros de etileno que, en la porción no lineal de las cadenas del polímero, contenían enlaces C=C cuyos átomos de carbono tenían tres grupos hidrocarbonados, y las mezclas de estos copolímeros, juntamente con resina comunicadora de pegajosidad y los aditivos usuales, tales como negro de humo y aceite, han sido sometidas, desde luego, a luz de habitación normal, esta luz jamás ha tenido una intensidad mayor que la de las lámparas fluorescentes normales utilizadas para la iluminación de habitaciones, especialmen

20

25

te $0,8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ por nanómetro. En el presente procedimiento, preferiblemente, se emplean energías radiadas superiores a 30 y, más particularmente, superiores a $200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ por nanómetro.

5 De la solicitud de patente holandesa 6.900.810 era sabido que a mezclas de un copolímero de etileno, resinas comunicadoras de pegajosidad y los aditivos usuales, se les puede comunicar resistencia mecánica de unión envejeciendo a las mismas y exponiéndolas subsiguientemente a luz ultravioleta filtrada a través de un vidrio de ventana normal. En esta solicitud sólo se describe un copolímero de etileno cuyos átomos de carbono de los enlaces C=C colocados en la porción no lineal de las cadenas de polímero tienen tres grupos hidrocarbonados, dos de los
10 cuales grupos hidrocarbonados, que tienen una unión relativa geminal con estos enlaces C=C, forman parte de un sistema cíclico, especialmente un terpolímero de etileno-propileno-etilidano-norborneno. Sin embargo, una mezcla en la que es incorporado dicho copolímero de etileno, juntamente con una resina comunicadora de pegajosidad y los
15 aditivos usuales y que, durante un día o durante una semana, ha sido expuesta a luz ultravioleta suministrada por luz solar brillante indirecta, filtrada a través de un vidrio de ventana, manifiesta tener una pequeña resistencia mecánica de unión. Esto ha de ser atribuido, entre
20
25

otras cosas, a la circunstancia de que este copolímero de etileno - tal como se ha comprobado por parte del solicitante - no puede manifestar un alargamiento en la rotura mayor de 500%. Tampoco ha sido empleado ningún agente fotosensibilizador, en la ausencia del cual sólo se pueden lograr bajos valores de resistencia mecánica de unión bajos. No se menciona nada en absoluto acerca de la resistencia a la tracción.

Es altamente sorprendente el hecho de que mezclas basadas en copolímeros de etileno que tienen propiedades altamente específicas en lo que se refiere al alargamiento a la rotura y a la resistencia a la tracción, y que al mismo tiempo satisfacen exigencias especiales establecidas con relación a la estructura de los enlaces C=C en las cadenas laterales, puedan recibir, de una manera rápida y eficaz, resistencia mecánica a la unión con la ayuda de un agente fotosensibilizador y de luz en la presencia de oxígeno.

Se ha encontrado además que ha de preferirse la utilización de luz visible con respecto a la luz ultravioleta. Por lo tanto, el manantial de luz artificial, al menos en una longitud de onda procedente de la luz visible, preferiblemente en una longitud de onda menor de 600 nm, deberá comunicar a la mezcla una energía radiada de al menos 2, preferentemente de al menos 30, y más

particularmente de al menos 200 microwatios/cm² por nm. Si bien, por lo tanto, se prefiere la luz visible, puede tolerarse luz ultravioleta en una cantidad secundaria. Esto ocurre en particular con luz ultravioleta que tiene
5 una longitud de onda superior a 360 nm. La cantidad de luz ultravioleta que ha de admitirse dependerá del valor requerido de resistencia mecánica de unión. Para obtener valores óptimos de resistencia mecánica de unión se evitará preferiblemente en todo lo posible, la luz ultravioleta. Por lo tanto, la cantidad total de energía radiada
10 procedente de la luz ultravioleta entre 200 y 400 nm ascenderá de modo preferente como máximo a la mitad, y más particularmente como máximo a una cuarta parte, de la cantidad total recibida de energía radiada de la luz en el
15 margen de longitudes de onda de 200 a 600 nm.

Ha resultado que no sólo una luz ultravioleta por debajo de 325 nm (la cual luz es detenida por un vidrio de ventana normal) tiene una influencia perjudicial sobre la pegajosidad, sino que también luz ultravioleta
20 entre 325 y 400 nm es perjudicial para el valor de pegajosidad que haya de lograrse y para la velocidad con la que dicho valor se logra. Por esta razón, la cantidad total de energía radiada recibida suministrada por luz ultravioleta con una longitud de onda entre 325 y 400 nm
25 asciende, preferiblemente, como máximo a una cuarta par

te y, más particularmente, como máximo a una sexta parte, de la cantidad total de energía radiada recibida de la luz en el margen de longitudes de onda de 325 a 600 nm.

5 Se ha encontrado también que hay un máximo en lo que se refiere a la cantidad permisible de energía radiada a la que puede ser expuesta la superficie de la mezcla. Por ejemplo, se ha comprobado que la resistencia mecánica de unión está ausente en cierto grado si la mezcla, cuando es expuesta a luz que tiene una longitud de onda
10 entre 200 y 800 nanómetros, ha recibido una energía radiada total mayor de 15 Joules/cm² por nanómetro.

En general, el tiempo de exposición escogido deberá ser tan corto que la cantidad total de energía radiada recibida sea menor de 5 Joules/cm² por nanómetro, ya que la resistencia mecánica de unión ya disminuye entonces de una manera perceptible. Por razones de economía, se escoge una energía de irradiación total menor de 2, y más particularmente menor de 1 Joule/cm² por nanómetro, dado que ya con esta energía de irradiación se alcanza
15 una máxima resistencia mecánica de unión y una exposición adicional no rinde ninguna mejora y, a fin de cuentas, conducirá incluso a una disminución o a una completa desaparición de la resistencia mecánica de unión.
20

La exposición puede efectuarse a temperaturas divergentes de manera amplia, por ejemplo entre -50 y
25

+ 150°C, si bien, de modo preferente, se emplean temperaturas superiores a 0°C. Se ha encontrado que a una temperatura elevada se puede reducir apreciablemente el tiempo durante el cual se logra una satisfactoria resistencia mecánica de unión. Por lo tanto, de modo preferible, se emplean temperaturas que son mayores de 35°C, y más particularmente que son mayores de 50°C.

La temperatura máxima, si bien no tiene establecido en principio ningún límite, se escoge para que sea menor de 150°C por razones prácticas, y más particularmente para que sea menor de 135°C. A temperaturas más elevadas es necesario, si se han incorporado agentes de vulcanización en la mezcla, que dicha mezcla sea enfriada rápidamente para evitar una vulcanización prematura.

Los manantiales de luz que pueden ser empleados en el procedimiento del invento no tienen ningún límite establecido. Ejemplos de manantiales de luz susceptibles de emplearse son, entre otros, lámparas de sodio, lámparas de vapor de mercurio, lámparas de halógeno, lámparas fluorescentes, lámparas de xenón, lámparas de yoduro de mercurio, y lámparas incandescentes.

Si se requiere, la luz procedente de estos manantiales luminosos puede ser filtrada para limitar la cantidad emitida de luz ultravioleta y mantenerla dentro de los límites que se desean.

Desde luego, los manantiales de luz deberán es
cogerse de manera que sean capaces de comunicar la cantiti
dad mínima, requerida, de energía radiada a la mezcla, fi
nalidad para la cual se puede hacer uso de los accesorios
5 conocidos para concentrar luz, tales como reflectores y
lentes.

Los agentes fotosensibilizadores que pueden em
plearse en el procedimiento de este invento son numerosos.
Pueden emplearse muchas clases divergentes entre ellas de
10 agentes fotosensibilizadores, tales como porfirinas, más
particularmente las porfirinas sustituidas con grupos aro
máticos, tales como tetrafenilporfirina y porfirinas sus
tituidas con mesonaftilo; además, porfirazinas, ftalocia
ninas, clorofila, eosina, azul de metileno, violeta de me
15 tilo, fluoresceína, hemina, rubreno, acridina, Rosa de
Bengala y antracenos, tetracenos, pentacenos, hexacenos
y heptacenos sustituidos con alcohol y/o con arilo. En
general, han de preferirse compuestos aromáticos polinuclea
res, tales como rubreno y los productos de sustitución de,
20 por ejemplo, antraceno, naftaceno, benzantraceno y difenil
antraceno, ya que éstos están disponibles con facilidad
en la forma de fracciones de petróleo crudo ricas en com
puestos aromáticos. Más particularmente, estos agentes
fotosensibilizadores contienen 3 a 100, particularmente
25 3 a 50 núcleos aromáticos que, si es necesario, pueden

estar sustituidos. Especialmente los compuestos de bajo peso molecular con 3 a 5 núcleos aromáticos deberán estar sustituidos por grupos alcoholilo y/o, preferiblemente, por grupos arilo. Los agentes sensibilizadores conocidos para luz ultravioleta, tales como benzofenona, no pueden ser utilizados en el presente procedimiento.

La eficacia de los agentes fotosensibilizadores puede ser diferente en elevado grado, y depende también de la longitud de onda de la luz que se utiliza. Con el fin de lograr resultados óptimos, el agente fotosensibilizador empleado y el manantial de luz que se utilice deberán ser armonizados entre sí.

La cantidad de agente sensibilizador puede variar dentro de amplios límites, dependiendo de la eficacia del agente sensibilizador y del manantial de luz que se utilice, pero, en general, serán suficientes cantidades pequeñas, por ejemplo entre 0,001 y 1% en peso, particularmente entre 0,01 y 0,5% en peso, referido al peso del polímero utilizado.

Si se utiliza un agente fotosensibilizador que tiene una eficacia muy baja, puede emplearse, desde luego, más de 1% en peso, por ejemplo 5% en peso.

El agente fotosensibilizador puede ser empleado de diferentes maneras. Dicho agente fotosensibilizador puede ser incorporado en uno de los componentes de la mezcla

cla antes de que se prepare la mezcla definitiva, o puede emplearse un denominado procedimiento de "tanda patrón" extendiendo una mezcla - en que el agente fotosensibilizador está presente en una forma concentrada - con una mezcla en la que éste no está presente.

5

Si bien se prefiere en gran manera efectuar la adición a la mezcla de caucho, el agente fotosensibilizador puede ser también aplicado a la superficie de la mezcla, por ejemplo en forma de una solución en un disolvente.

10

Asimismo, pueden emplearse de modo ventajoso dos o más agentes fotosensibilizadores para lograr una mayor eficacia del manantial de luz. Estos agentes sensibilizadores pueden ser empleados en forma de una mezcla, pero también pueden ser mezclados por separado.

15

La máxima preferencia se concede a la utilización de aceites extendedores para cauchos que ya contienen uno o más agentes fotosensibilizadores. En dicho caso no es necesaria la adición de agentes fotosensibilizadores suplementarios. Por ejemplo, pueden emplearse aceites aromáticos en los que ya estén presentes hidrocarburos aromáticos polinucleares que pueden actuar como agente fotosensibilizador. Preferiblemente, por lo tanto, se emplean aceites aromáticos que no manifiestan transmisión completa en longitudes de onda mayores de 400 nm. De modo

20

25

preferente, la transmisión es menor de 95%, y más particularmente es menor de 80%, medida a 400 nm en una solución de 74 mg de aceite en 100 ml de n-hexano en una cubeta de 1 cm.

5 El solicitante supone - si bien no desea quedar ligado a dicha teoría - que tiene lugar una oxidación fotoquímica de una superficie, si dicha superficie es irradiada con la luz apropiada en la presencia de oxígeno y de un agente fotosensibilizador. Dicha oxidación
10 fotoquímica es efectuada por la acción de oxígeno singulete - formado a partir de oxígeno triplete - sobre la insaturación altamente específica que se forma en las cadenas laterales de los copolímeros y que ya no está presente después de efectuarse la vulcanización. Esto contrasta
15 con una autooxidación que se desarrolla por un mecanismo de radicales y no es selectiva, tal como una oxidación, por ejemplo, con ozono y/o con luz ultravioleta en la presencia de oxígeno y, posiblemente, en la presencia de un catalizador de oxidación, durante la cual no puede evitarse
20 se la descomposición de la superficie de polímero.

El copolímero cauchoide de etileno deberá contener enlaces C=C colocados en la porción no lineal de las cadenas de polímero, teniendo los átomos de carbono de dichos enlaces o bien dos grupos hidrocarbonados que están
25 en posiciones relativas cis vecinales y que no forman par

te del mismo sistema cíclico, o teniendo, preferiblemente, al menos tres grupos hidrocarbonados.

5 Resulta bastante evidente por lo menos uno de los grupos hidrocarbonados de los enlaces C=C deberá formar una unión con al menos un átomo de carbono de la cadena de polímero. En dicho caso, se considera que el grupo hidrocarbonado incluye al átomo de carbono de la porción lineal de la cadena de polímero, es decir el denominado esqueleto o espina dorsal.

10 Los polímeros susceptibles de emplearse de acuerdo con el invento son los polímeros cuyos enlaces C=C tienen o bien dos grupos hidrocarbonados que están en posiciones relativas cis vecinales y que, conjuntamente, no forman parte del mismo sistema cíclico, o, preferiblemente, 15 tienen al menos tres grupos hidrocarbonados. Por ejemplo con un copolímero de etileno, propileno y dicitlopentadieno, estas condiciones no son satisfechas y sólo se obtiene en tal caso una pequeña resistencia mecánica de unión al aplicar el procedimiento de acuerdo con el invento. 20 Esto ocurre también con copolímeros de etileno, propileno y hexadieno-1,4, en los que el hexadieno-1,4 está presente en el polímero en la configuración trans.

25 Si se emplea un polímero cuyos enlaces C=C tienen dos grupos hidrocarbonados que están en posiciones relativas cis vecinales y que, conjuntamente, no forman

parte del mismo sistema cíclico, los grupos hidrocarbona
dos pueden ser un grupo arilo, un grupo aralcoholo, un
grupo alcarilo, un grupo cicloalcoholo o un grupo alcoh
lo, preferiblemente con 1 a 18 átomos de carbono y, más
5 particularmente, 1 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de po
limeros que tienen dichos enlaces C=C son los polimeros
en los que están incorporados hexadieno-1,4, 6-metilhep
tadieno-1,4, 1-vinil-4-(propenil-1)-ciclohexano, 6-fenil
hexadieno-1,4, 3-isopropilhexadieno-1,4 y 4-(1-butenil-2)-
10 -estireno. Estos monómeros deben estar presentes en el po
limeros en la configuración cis. Si los enlaces C=C contie
nen al menos tres grupos hidrocarbonados, cosa que es pre
ferida, dichos grupos hidrocarbonados pueden consistir en
un grupo alcoholo, un grupo cicloalcoholo, un grupo arilo,
15 un grupo alcarilo o un grupo aralcoholo, preferiblemente
con 1 a 18 átomos de carbono, y más particularmente con
1 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de polimeros con tal
insaturación son los polimeros en los que se incorporan
los siguientes compuestos: 5-metilhexadieno-1,4; 4-etil-
20 -hexadieno-1,4; 4-isopropil-hexadieno-1,4; 4,5-dimetilhe
xadieno-1,4; 5-metiloctadieno-1,5; 6-metiloctadieno-1,5;
6-metilheptadieno-1,5; 5,7-dimetiloctadieno-1,5; 4,5-di
propiloctadieno-1,4; 5-propil-6-metilheptadieno-1,5; 6-
-fenil-4-propilhexadieno-1,4; 5-etil-7-metil-octadieno-1,6;
25 y 4-(2-buten-2-il)-estireno. Si los enlaces C=C situados

fuera de la porción lineal de las cadenas de polímero contienen tres o más grupos hidrocarbonados, también dos hidrocarburos que están unidos con estos enlaces C=C en posiciones relativas geminales, o en posiciones relativas vecinales, pueden formar parte de sistemas cíclicos. Ejemplos de sistemas cíclicos de esta clase son el sistema de ciclo-octeno, el sistema de biciclo(2,2,1)-hepteno, el sistema de biciclo(2,2,2)octeno, el sistema de diciclopentadieno, el sistema de tetrahidroindeno, el sistema de biciclo(4,4,0)-deca-dieno, el sistema de biciclo(3,2,0)-hepteno, y el sistema de biciclo(3,3,0)-octadieno.

Ejemplos de polímeros con este tipo de sistemas cíclicos son los polímeros en los que se incorporan los siguientes monómeros: 4-metilciclooctadieno-1,4; 4-metil-5-propilciclooctadieno-1,4; 5-etilidenonorborno-2; 5-propilideno-norborno-2; 5-butilideno-norborno-2; 5-isopropilideno-norborno-2; además, 2-metilnorbornadieno-2,5; 2-propil-norbornadieno-2,5; 3-heptil-norbornadieno-2,5; 2-etil-3-propil-norbornadieno-2,5; y 2-(1',5'-dimetilhexen-4-il)-norbornadieno-2,5; además, 5-isopropilideno-biciclo(2,2,2)octeno-2; 5-etilideno-biciclo(2,2,2)octeno-2; 5-butilideno-biciclo(2,2,2)octeno-2; además, 2-etilbiciclo(2,2,2)octadieno-2,5; 2-metil-3-etilbiciclo(2,2,2)octadieno-2,5; 2-hexilbiciclo(2,2,2)octadieno-2,5, y 2-(1',5'-dimetilhexenil-4)-biciclo(2,2,2)octadieno-2,5; además,

5-metildiciclopentadieno; 4-metil-5-etildiciclopentadieno, y 5-isopropildiciclopentadieno; además, 3-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno; 2-propil-4,7,8,9-tetrahidroindeno; además 1-isopropiliden-4,7,8,9-tetrahidroindeno; 1-(1'-fenil)-etilideno; 4,7,8,9-tetrahidroindeno; además, 1-isopropiliden-biciclo(4,4,0) decadieno-2,6; 2-isopropiliden-biciclo(4,4,0)deceno-6, y 2-etilidenbiciclo(4,4,0)deceno-6; además, 3-etilen-biciclo(3,2,0)-heptadieno-2,6, y 3-metilbiciclo(3,3,0)-octadieno-2,6.

10 La cantidad de polieno incorporado en los copolímeros de acuerdo con el invento puede variar dentro de amplios límites, pero, de modo preferible, se emplea una cantidad de 0,1 a 20% en peso.

15 Es evidente sin más que los polienos que no rinden la requerida estructura de enlace C=C en las cadenas laterales durante la copolimerización son poco indicados en lo que se refiere a lograr buenos valores de pegajosidad, y que estos enlaces C=C insaturados, como tales, no afectan a la resistencia mecánica de unión.

20 Los polienos que rinden la estructura requerida son empleados preferentemente, en una cantidad mayor de 0,5% en peso, en particular mayor de 1% en peso, y menor de 10% en peso. Los mejores valores de pegajosidad se obtienen con cantidades superiores a 3% en peso.

25 Los copolímeros de etileno susceptibles de em-

plearse de acuerdo con el invento pueden ser preparados en general por interpolimerización de una mezcla de etileno, al menos otro alfa-alqueno y, posiblemente, uno o más polienos disueltos en un disolvente orgánico, que
5 contenga o no contenga halógeno, o suspendido, con la ayuda de un catalizador de coordinación.

En cuanto al catalizador de coordinación puede emplearse un catalizador que haya sido formado combinando al menos un compuesto de un metal de los subgrupos 4 hasta 6 u 8, inclusive, del Sistema Periódico de acuerdo con Mendeleev, incluyendo torio y uranio, el denominado componente de metal pesado, con un metal, una aleación, un hidruro metálico o un compuesto metálico de un metal
10 de los grupos 1 hasta 3 inclusive o del cuarto grupo principal de este Sistema Periódico, el denominado componente de aluminio, si es necesario en la presencia de otros materiales tales como pequeñas cantidades de compuestos con pares electrónicos libres, por ejemplo agua, alcohol, oxígeno o bases de Lewis o pequeñas cantidades de compues
15 tos orgánicos polihalogenados. De modo preferente, se utiliza un sistema de catalizador que ha sido formado combinando compuestos de vanadio y/o de titanio solubles en el disolvente, por ejemplo oxitricloruro de vanadio y/o tetracloruro de vanadio y/o tetracloruro de titanio y/o ti
20 tanato de tetraalcoóhilo con uno o más compuestos de alu-
25

minio, preferiblemente orgánicos, tales como aluminio-trial
cuhilos, halogenuros de dialcoholaluminio, y/o halogenu-
ros de monoalcoholaluminio, monohidruros de dialcoholalu-
minio. Se da la preferencia al empleo de los compuestos
5 de aluminio-alcoholo que llevan un grupo alcoholo con 2
a 8 átomos de carbono y, más particularmente con 2 a 5
átomos de carbono.

Se obtienen muy buenos resultados con la combina
ción de oxitricloruro de vanadio y cloruro de alcoholalu
10 minio, particularmente sesquicloruro de alcoholaluminio.

La proporción entre el compuesto de aluminio y el
compuesto de metal pesado puede ser hecha variar dentro
de amplios límites, por ejemplo entre 2:1 y 500:1, y pre
feriblemente entre 3:1 y 25:1. En una forma de realiza-
15 ción continua del procedimiento, los componentes del ca
talizador pueden ser añadidos directamente - disueltos
en el agente distribuidor - a la zona de polimerización.

Los copolímeros de etileno susceptibles de emplear
se de acuerdo con el invento están compuestos por etileno,
20 al menos otro alfa-alqueno, y uno o más polienos. En cuan
to al otro alfa-alqueno puede emplearse cualquier alfa-al
queno copolimerizable en el compuesto de etileno, pero
preferiblemente se emplearán los que contengan 3 a 18 áto
mos de carbono por molécula, y más particularmente los
25 que contengan 3 a 4 átomos de carbono por molécula. Ejem

plos de alfa-alquenos susceptibles de emplearse son buti-
leno, 4-metilpenteno-1, hexeno, hepteno, y muy particular-
mente propileno. También pueden incorporarse mezclas de al-
fa-alquenos en los copolímeros de etileno susceptibles de
5 emplearse de acuerdo con el invento, por ejemplo propileno
y butileno. El contenido de etileno de los copolímeros sus-
ceptibles de emplearse se encuentra entre 50 y 85% en mo-
les. Como regla general copolímeros que tengan los máximos
valores de pegajosidad se encontrarán con un contenido de
10 etileno entre 55 y 80% en moles, particularmente entre 60
y 77,5% en moles.

La reacción de copolimerización se efectúa usualmente
a una temperatura entre -40 y 120°C, de modo preferente en-
tre -20 y 80°C. La presión ascenderá como regla general
15 hasta 50 atmósferas pero pueden emplearse asimismo presio-
nes mayores o menores. Preferiblemente, el procedimiento
se lleva a cabo de un modo continuo. En calidad de disol-
vente puede emplearse cualquier compuesto hidrocarbonado
líquido que sea inerte con respecto al catalizador utili-
zado y que, preferentemente, tenga 4 a 18 átomos de carbo-
20 no por molécula. Ejemplos de hidrocarburos susceptibles
de emplearse son hidrocarburos alifáticos y cicloalifáti-
cos saturados, tales como butano, pentano, ciclohexano,
hexano, heptano o fracciones de aceites minerales, hidro-
carburos aromáticos, tales como tolueno y benceno, e hi-
25 drocarburos orgánicos halogenados, tales como tetracloro

tileno.

Ventajosamente pueden emplearse temperaturas y presiones tales que uno o más de los monómeros empleados, particularmente el alfa-alqueno, por ejemplo propileno, se encuentre en estado líquido y esté presente en una cantidad tan grande que actúe como agente distribuidor. Entonces no será necesario ningún otro agente distribuidor.

En general, el peso molecular de los copolímeros a emplear en el procedimiento de acuerdo con el invento puede ser influido por agentes reguladores de cadena, tales como acetileno, hidrógeno, butadieno-1,2, zinc-alcoholes y halogenuros de alcohol. De modo preferente, se emplea hidrógeno en calidad de agente regulador de cadena. Los pesos moleculares de los copolímeros cauchoides se encuentran usualmente entre 5×10^4 y 5×10^6 . Se entiende aquí que el peso molecular es el peso molecular medio de peso medido mediante la técnica de difracción de la luz después de haber eliminado el gel posiblemente presente. Los mejores valores de pegajosidad se alcanzan si el valor del peso molecular se encuentra entre 10^5 y 10^6 .

Las mezclas no vulcanizadas de copolímeros cauchoides, resina comunicadora de pegajosidad y, posiblemente, aditivos, deberán tener una resistencia a la tracción entre 1,5 y 50 kg/cm^2 , de modo preferible entre 2,0 y 30 kg/cm^2 , y particularmente entre 3 y 25 kg/cm^2 . Valores óptimos se hallan con resistencias a la tracción inferior

res a 15 kg/cm^2 .

Para que sea posible preparar mezclas que tengan estos valores de resistencia a la tracción deberá partirse de copolímeros cauchoides que, en el estado no vulcanizado, ya tengan alguna resistencia a la tracción, también denominada resistencia en bruto. A la vista, entre otras cosas, de las exigencias establecidas acerca del alargamiento a la rotura, dicha resistencia en bruto del polímero no diluído no deberá ser demasiado elevada. Buenos valores de resistencia a la tracción se encuentran entre 3 y 50 kg/cm^2 , particularmente entre 5 y 35 kg/cm^2 .

Los copolímeros cauchoides con una resistencia a la tracción entre 3 y 50 kg/cm^2 tienen en general un contenido de etileno entre 50 y 80% en moles de dicho etileno. Con mayores contenidos de etileno la resistencia a la tracción aumenta muy grandemente. Resistencias a la tracción entre 5 y 35 kg/cm^2 , a las que se ha de conceder la preferencia, se encuentran usualmente con contenidos de etileno entre 60 y $77,5\%$ en moles de dicho etileno. En general, la resistencia a la tracción disminuirá si el copolímero cauchoide es mezclado con una resina comunicadora de pegajosidad y con aditivos. No obstante, con utilización de cantidades no excesivas de los denominados materiales de carga reforzadores, tales como negro de humo, la resistencia a la tracción puede ser manteni-

da en un alto nivel e incluso puede ser acrecentada. Por lo tanto, si se emplea una cierta cantidad de aceite extendedor se dará la preferencia a incorporar también una cantidad adecuada de material de carga reforzador, particularmente negro de humo, en la mezcla con el fin de obtener la requerida resistencia a la tracción. De este modo, es posible la incorporación en la mezcla de cantidades considerables de aditivos, por ejemplo un total de 200 partes, a 100 partes de copolímero cauchoides, mientras que la resistencia a la tracción de la mezcla en el estado no vulcanizado permanece todavía por encima de 2 kg/cm². Para un técnico en la materia es posible, mediante unos pocos y simples ensayos, establecer qué cantidades de aditivos a emplear pueden existir con el fin de que la mezcla continúe satisfaciendo las exigencias establecidas acerca de la resistencia a la tracción.

Con frecuencia, también la temperatura de tratamiento puede desempeñar un papel en relación con las resistencias a la tracción que han de lograrse. El tratamiento a temperaturas de 100°C y superiores puede hacer que disminuya la resistencia a la tracción.

En lo que se refiere a estos aditivos se deberá admitir también la necesidad de mantener el alargamiento en la rotura por encima de 500%, preferiblemente por encima de 1.700%, lo cual ha de discutirse seguidamente.

La resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura son medidas de acuerdo con la norma NEN 5602 (método de anillo), a una velocidad de 10 cm/minuto y a una temperatura de 23°C. El espesor de los anillos de ensayo era de 2 mm.

5

Las mezclas de copolímeros cauchoides, resinas comunicadoras de pegajosidad y materiales de carga, empleadas de acuerdo con el procedimiento del invento, deberán tener un alargamiento a la rotura que sea al menos de 500%, preferiblemente al menos de 800%, y de modo muy particular al menos de 1.700%.

10

Desde luego, en la preparación de tales mezclas deberá partirse de copolímeros los cuales, ya en el estado no diluido, tengan un sustancial alargamiento a la rotura, por ejemplo superior a 625%, y particularmente por encima de 1.000%. La mayor preferencia se da a copolímeros con un alargamiento a la rotura mayor de 1.700%.

15

Copolímeros que manifiesten estos elevados valores de alargamiento a la rotura pueden ser preparados de acuerdo con los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, los cuales procedimientos son mencionados en varios lugares en esta solicitud. Deberá proporcionarse entonces un contenido suficientemente alto de etileno es decir un contenido de etileno, que exceda usualmente de 60% en moles y preferiblemente que exceda de 65% en moles.

20

25

Si el copolímero preparado, por ejemplo con 66% en moles de etileno, mostrase un alargamiento a la rotura demasiado bajo, dicho alargamiento a la rotura puede ser aumentado hasta el valor deseado incorporando más cantidad de etileno en el copolímero.

En general, no será posible emplear un copolímero cuyo contenido de etileno sea mayor de 85% en moles, ya que el alargamiento a la rotura disminuye grandemente de nuevo con contenidos muy elevados de etileno, a saber disminuye incluso hasta por debajo de 625%.

Por lo tanto, de modo preferente, se emplean copolímeros que tienen un contenido de etileno menor de 80% en moles, particularmente menor de 77,5% en moles.

Debido a que el alargamiento en la rotura de mezclas de copolímeros cauchoides y materiales de carga disminuye como regla general con un contenido creciente de material de carga, se deberá tener mucho cuidado de no incorporar demasiada cantidad de materiales de carga en la mezcla. No obstante, también existen copolímeros que, incluso con cantidades considerables de materiales de carga, retienen un elevado valor de alargamiento. En general, estos copolímeros mostrarán contenidos de etileno elevados. En el caso de estos copolímeros puede presentarse incluso el fenómeno de que el alargamiento a la rotura de la mezcla aumente por medio de la adición de pe-

queñas cantidades de materiales de carga.

5 También puede presentarse el fenómeno de que el alargamiento a la rotura de copolímeros que tengan altos contenidos de etileno disminuya de manera muy intensa después de haberlos mezclado con materiales de carga si dicho mezclado tiene lugar a temperaturas, más bajas por ejemplo menores de 100°C . Mediante aumento de la temperatura de mezclado, puede evitarse no obstante esta intensa disminución.

10 Con la ayuda de estas orientaciones será perfectamente posible para un técnico en la materia determinar, mediante unos pocos y simples ensayos, qué mezclas son apropiadas para emplearse de acuerdo con el presente invento.

15 El copolímero cauchoide de etileno, al menos otro alfa-alqueno y uno o más polienos deberá tener, preferentemente, un termograma registrado mediante calorimetría de exploración diferencial (ced) con una velocidad de enfriamiento de 8°C por minuto, en el que el calor de
20 cristalización esté representado gráficamente como una función de la temperatura, que manifieste un máximo a una temperatura entre -7 y 11°C .

25 Esto es especialmente deseable si el copolímero cauchoide es preparado con la ayuda de una combinación catalítica de oxitricloruro de vanadio y sesquicloruro de

alcoholaluminio. Si bien también se encuentran elevados valores de pegajosidad con el empleo de otras combinaciones de catalizadores; si el máximo en el termograma de ced se encuentra a una temperatura entre -7 y 11°C , pueden encontrarse también elevados valores de pegajosidad si el máximo en el termograma de ced se encuentra fuera de dicho margen, desde luego con la condición de que se satisfagan las exigencias establecidas con relación al alargamiento a la rotura y a la resistencia a la tracción.

La aparición de un pico que resulta de un efecto térmico a una cierta temperatura en un termograma registrado por medio de calorimetría de exploración diferencial (una curva de ced) indica que se produce un cambio de fases a esta temperatura en el material sometido a examen. Si, por ejemplo, al registrar curvas de ced de copolímeros cauchoides de etileno, se parte de muestras calentadas, y si éstas son enfriadas mientras se está efectuando el registro de las curvas, un pico en la curva de ced apunta a la existencia de un cambio desde una fase fundida a una fase cristalina y, por lo tanto, a la existencia de cristalitas en los copolímeros de etileno sometidos a examen.

En el caso de los copolímeros cauchoides de etileno examinados por el solicitante, los espectros de di-

fracción de rayos X mostraron que los cristalitas que aparecen en copolímeros de etileno y propileno están formados por sucesiones de etileno. No se observaron reflexiones de polipropileno.

5 La temperatura a la que se produce el pico de cristalización en la curva de ced para copolímeros caucoides de etileno depende de la longitud de las sucesiones de etileno y de la distribución de longitudes de las sucesiones de etileno. Dado que las composiciones a base de copolímeros de etileno y de agentes comunicadores de pegajosidad rinden una resistencia a la unión muy elevada si dichas composiciones contienen copolímeros de etileno que, en la curva de ced con una velocidad de enfriamiento de $8^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, dan un pico de cristalización con un máximo a una temperatura entre -7 y $+ 11^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre -3 y $+ 8^{\circ}\text{C}$, y más particularmente entre 0 y $+ 6^{\circ}\text{C}$, puede suponerse que la aparición de pegajosidad está relacionada con la aparición de sucesión de etileno de longitud muy específica en estos copolímeros de etileno.

15 El solicitante espera, si bien no desea estar ligado a esta teoría, que en el presente caso están implicados copolímeros de etileno que se comportan de manera análoga a copolímeros de etileno que tienen un número suficiente de sucesiones de etileno con 7 a 9 átomos de carbono.

bono en la porción lineal para producir una curva de ced que tiene un pico con un máximo entre -7 y -11°C .

Estas longitudes de las sucesiones de etileno que aparecen en copolímeros de etileno dependen, entre
5 otras cosas, de la concentración de los comonomeros in corporados en el copolímero de etileno y del modo en que estos comonomeros son incluidos en el polímero. Por ejem plo, es sabido que hay grandes diferencias en los meca- nismos cinéticos de la copolimerización de etileno y pro-
10 pileno con los diversos polienos conocidos, tales como 1,4-hexadieno y dicitlopentadieno. La distribución de los comonomeros en el copolímero de etileno difiere para cada sistema de catalizador empleado en la preparación de los copolímeros. Por ejemplo, en el caso de la misma incorpo-
15 ración de comonomeros, meramente la variación del siste- ma catalítico puede hacer que difiera apreciablemente la temperatura de fusión de los cristallitos presentes en el copolímero. También aditivos catalíticos tales como bases de Lewis y compuestos halogenados activadores tienen in-
20 fluencia sobre la temperatura de fusión de los cristalli- tos. Además, también las condiciones de polimerización, tales como presión, temperatura, tiempo de polimerización, disolvente, e intensidad de la agitación, son determinan tes con respecto a las longitudes de las sucesiones de eti
25 leno y a la distribución de longitudede sucesiones de eti

lono que aparecen en el copolímero de etileno. Resultará evidente, por lo tanto, que en el caso de un cierto sistema catalítico sólo combinaciones muy especiales de condiciones de polimerización y de incorporación de comonomeros rendirán copolímeros de etileno que produzcan un pico de cristalización con un máximo entre -7 y 11°C y que puedan ser empleados en las composiciones basadas en copolímeros de etileno y agentes comunicadores de pegajosidad, que posean una elevada resistencia mecánica de unión.

De lo que antecede resultará evidente que un procedimiento para preparar estos copolímeros de etileno, que son susceptibles de emplearse de acuerdo con el invento, no puede estar caracterizado meramente sobre la base de la incorporación de comonomeros y del sistema catalítico empleado ya que, además de estos factores, también son determinantes las condiciones de polimerización con respecto a las longitudes de sucesiones de estireno que aparecen en el copolímero de etileno formado. Se ha hallado también que es imposible obtener una relación general entre los diversos parámetros de polimerización que son importantes y la posición del pico de cristalización en la curva de ced y, por lo tanto, la longitud de las sucesiones de etileno. Por lo tanto, en lo que sigue, se describe un método de trabajo general, con la

ayuda del cual será posible para un técnico en la materia preparar copolímeros de etileno que rindan un pico de cristalización con un máximo que se encuentre en las temperaturas requeridas.

5 Para cada combinación de sistema catalítico y de condiciones de polimerización puede determinarse del modo siguiente la manera en que estos copolímeros de etileno pueden ser preparados. Con un cierto sistema catalítico y en condiciones de polimerización seleccionadas,
10 se llevan a cabo una serie de ensayos discontinuos en los que sólo se hace variar la concentración de comónómeros en la mezcla de monómeros que ha de ser polimerizada, por ejemplo la concentración del alfa-alqueno. Subsiguientemente se registra una curva de ced para los copolímeros
15 de etileno obtenidos de esta manera. Haciendo variar sólo la concentración de uno de los comónómeros, variará la longitud de las sucesiones de etileno y, por lo tanto, la temperatura a la que se produce el máximo del pico de cristalización en estas curvas. Seguidamente se determina
20 el contenido de comónómero incorporado de los copolímeros de etileno obtenidos, después de lo cual la temperatura con la que se produce el máximo del pico de cristalización en la curva de ced es representado gráficamente en función del contenido de comónómero acumulado en
25 el polímero de etileno. De esta manera se obtiene una re

lación entre la temperatura a la que se produce cristalización de cristalitas en el copolímero de etileno y el contenido de comonomero incorporado. Puede suponerse que con una incorporación de 100% de etileno la cristalización tendrá lugar a aproximadamente 130°C (que es la temperatura de cristalización del polietileno). La función así obtenida es continua; el área examinada por el solicitante podrá ser considerada lineal para los fines prácticos. De esta relación puede deducirse la concentración de comonomero incorporado, con el sistema catalítico escogido, y en las condiciones de reacción escogidas, con que se obtienen copolímeros de estireno cauchoides que producen un pico de cristalización en la curva de ced dentro del margen requerido de temperaturas.

Es posible la producción de copolímeros de estireno con tal contenido de comonomeros por uno que tenga un adiestramiento medio en la técnica. Un método de esta clase es aplicable para cualquier sistema catalítico y para cualquier combinación de condiciones de polimerización.

Las composiciones de acuerdo con el invento deberán contener una o más resinas comunicadoras de pegajosidad, llamadas agentes comunicadores de pegajosidad. En cuanto a agente comunicador de pegajosidad puede emplearse en las composiciones de acuerdo con el invento cualquier compuesto que si es añadido a los copolímeros de

etileno aumente la resistencia mecánica de unión de estos copolímeros. Son altamente apropiadas resinas cíclicas orgánicas que contengan al menos un grupo polar funcional y cuyo peso molecular ascienda a al menos 200. Estas resinas, por ejemplo, pueden ser resinas isoprenoídes, resinas terpenoides, resinas de fenol-aldehído, resinas de fenol-acetileno o resinas fenólicas alcoholadas.

Ejemplos de agentes comunicadores de pegajosidad perfectamente susceptibles de ser empleados son terpenos, compuestos derivados de ácido abiético, ácido pimarico, productos de reacción de Diels-Alder de isopreno con piperileno, butadieno, díciclopentadieno o mezclas de los mismos. Pueden emplearse de modo ventajoso resinas fenólicas alcoholadas, por ejemplo las resinas conocidas por los nombres registrados de "Amberol ST 140 F, Durez 19.900 y resina 7521".

Estos agentes comunicadores de pegajosidad - a los que se da la máxima preferencia en el procedimiento del presente invento - pertenecen al grupo de productos de condensación de formaldehído con un alcohol-fenol que tiene un peso molecular entre 200 y 3000, particularmente entre 200 y 3000, en que el grupo alcohol contiene 1 a 30 átomos de carbono y más particularmente 8 a 12 átomos de carbono. De modo preferente, dicho gru

po alcohilo está altamente ramificado. Ejemplos de grupos alcohilo apropiados son : 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1,3,5-trimetil-hexilo, y 1,3,5,7-tetrametiloctilo. También pueden emplearse modificaciones de dichas resinas, por ejemplo los productos de condensación de alcoholfenol con SOCl_2 o con S_2Cl_2 . Asimismo pueden emplearse mezclas de agentes comunicadores de pegajosidad. En las composiciones de acuerdo con el invento el agente comunicador de pegajosidad puede emplearse en cantidades entre 1 y 25% en peso, referidas al copolímero de etileno, si bien, de modo preferible, sólo se emplean cantidades relativamente pequeñas - en comparación con el estado conocido de la técnica - por ejemplo de 2 a 10% en peso.

Las composiciones de acuerdo con el invento pueden contener también uno o más agentes de vulcanización. Como agentes de vulcanización en la composición de acuerdo con el invento pueden emplearse los agentes de vulcanización usuales, tales como azufre y peróxidos. La cantidad de agente de vulcanización que puede ser incorporada en las composiciones de acuerdo con el invento puede variar dentro de límites amplios. Como regla general, se emplean cantidades que se encuentran entre 0,5 y 5% en peso, referido a la cantidad de copolímero de etileno incorporado en la composición; de modo preferible, se emplean cantidades entre 0,5 y 2% en peso. Las

composiciones de acuerdo con el invento pueden contener también, junto con agentes de vulcanización, uno o más agentes aceleradores de la vulcanización, tales como dietilcarbamato de zinc, disulfuro de tetrametiltiuram, 2-
5 -mercaptobenzotiazol, y activadores tales como diatilen glicol. Los copolímeros cauchoides pueden ser vulcanizados de una manera usual.

Las composiciones de acuerdo con el invento pueden contener además los materiales de carga y pigmentos usuales. Ejemplos de materiales de carga y pigmentos
10 susceptibles de emplearse son negro de humo, sílice finamente dividida, greda precipitada, silicato de aluminio precipitado, silicato de magnesio, dióxido de titanio y caolín. Dichas sustancias son añadidas, como regla general, en cantidades que se encuentran entre 10 y 500, y
15 más particularmente entre 25 y 250% en peso, referido a la cantidad de copolímero de etileno incorporada en las composiciones.

Las composiciones de acuerdo con el invento pueden contener también aceites. Dichos aceites pueden
20 ser de carácter nafténico, parafínico, así como también aromático. De modo preferente, se emplean aceites aromáticos, ya que el empleo de estos aceites rinde las máximas resistencias mecánicas de unión. El contenido de compuestos aromáticos excede preferiblemente de 40%. La má
25

xima preferencia se concede a aceites que cuando son di
sueltos en hexano en una concentración de 0,74 g por li
tro muestran una transmisión a 400 nm que es menor de
70%. Usualmente, los aceites son incorporados en las com
5 posiciones de acuerdo con el invento en cantidades entre
5 y 200% en peso, referido a la cantidad de polímero cu
choide incorporada en la composición, pero de modo prefe
rible en cantidades entre 10 y 100% en peso.

Los valores de pegajosidad medidos en esta so
10 licitud de patente han sido medidos en un aparato medi-
dor de la pegajosidad desarrollado por DSM, el cual apa
rato medidor está descrito en SGF Publ. Nº 35: "News on
EPDM and general information of rubber technology". Di-
cho de modo breve, el método descrito en este artículo
15 se menciona seguidamente.

Tiras con una cierta forma son fabricadas con
la ayuda de un pequeño extrusor de émbolo-buzo con un
cilindro calentado por medios eléctricos (a 100°C).

Subsiguientemente, estas tiras son expuestas
20 a una luz que tiene una longitud de onda entre 200 y 800
nanómetros. Después, las tiras son cubiertas cuidadosa
mente con hojas de aluminio, de manera que la luz ya no
pueda influir en ellas durante cualquier almacenamiento
subsiguiente a la temperatura ambiente en un espacio con
25 bajo contenido de polvo. Si las tiras no están cubier-

tas, reciben una cantidad suplementaria de luz cuando son almacenadas, como resultado de lo cual existe un riesgo de que la pegajosidad se reduzca fuertemente o desaparezca de modo total. Después de este período, la tira es enrollada sobre un cilindro que ha sido provisto con anterioridad con una cinta adhesiva, que apunta hacia el exterior con su lado adhesivo. Subsiguientemente se aplica un segundo arrollamiento sobre el primero, siendo comprimido finalmente el segundo sobre el arrollamiento aplicado en primer término. A este fin, el cilindro y las tiras aplicadas al mismo son sometidas a una velocidad periférica constante de aproximadamente 170 mm/minuto y las tiras son comprimidas de modo conjunto prensando sobre un cilindro libremente rotatorio con una carga constante de 1.500 gramos durante una rotación completa.

Después de que las tiras han sido comprimidas una vez a lo largo de toda la circunferencia del primer cilindro se retira el cilindro de prensado. Entonces, el segundo arrollamiento es retenido solamente por pegajosidad. La anchura del área de la superficie de contacto entre el primer arrollamiento y el segundo arrollamiento asciende a 5 mm. Después de que el segundo arrollamiento ha sido aplicado y después de que se ha aplicado la presión, el extremo del segundo arrollamiento es conecta

do con un banco de estiramiento y se mide la fuerza - a la temperatura ambiente - que se requiere para desenrollar la segunda tira de caucho desde la primera. Con el fin de evitar que la segunda tira de caucho, no vulcanizada, que está conectada con el banco de estiramiento comience a estirarse, el segundo arrollamiento y la sección de sujeción son provistas con cinta adhesiva, estando orientado el lado adhesivo de la cinta hacia la superficie de caucho.

10 La velocidad de desenrollamiento ha sido definida con un valor de 1 cm/minuto. La longitud de desenrollamiento sobre la que se mide la pegajosidad asciende a aproximadamente 125 mm.

15 Las curvas de ced descritas en la solicitud de patente han sido registradas con un calorímetro de exploración diferencial vendido por Perkin Elmer bajo la marca registrada de Perkin Elmer DSC 1 B, partiendo de muestras de copolímero de etileno de aproximadamente 24 mg, las cuales, antes de efectuarse el registro, fueron calentadas a 100°C. El termograma de cristalización de ced fue registrado con una velocidad de enfriamiento de 8°C por minuto.

20 Para la realización de las mediciones mencionadas en esta solicitud de patente, la escala de temperaturas del calorímetro de exploración diferencial ha-

bía sido calibrada con la ayuda de las siguientes sub-
tancias de calibrado: n-octano, norbornadieno, n-penta-
decano, paraxileno, n-hexadecano, n-eicosano, n-tetraco-
5 sano, tetraestearato de pentaeritrita, n-octapentacosí-
tano, e indio. Las temperaturas de fusión obtenidas ca-
lentando estos compuestos a una velocidad de 8°C/minuto
fueron consideradas como iguales a las temperaturas de
equilibrio.

La finalidad de los ejemplos que seguidamen-
10 te se dan es la de explicar el invento con mayor deta-
lle sin limitarlo de ningún modo.

Ejemplo I.

16 Se prepararon un cierto número de copolímeros
de etileno-propileno en hexano en calidad de disolvente,
con la ayuda de un catalizador formado combinando VOCl_3
y sesquicloruro de etilaluminio (SEAC). Durante las po-
limerizaciones la temperatura ascendía a 36 hasta 42°C
20 y la presión en el reactor fue mantenida en un valor
constante de 2 atmósferas manométricas. Los componentes
del catalizador fueron suministrados de modo continuo
de una manera tal que las concentraciones de VOCl_3 y de
SEAC en el reactor ascendían, de modo respectivo, a 0,125
25 y 1,25 milimoles por litro.

Una mezcla de propileno y etileno fue suministrada en una proporción volumétrica que, en los diversos experimentos, variaba entre 0,71 y 1,05. Después de un tiempo medio de permanencia en el reactor de 15 minutos, la solución fue tratada con agua caliente, en la cual el copolímero fue recuperado en la forma de grumos. Los resultados de estos experimentos están dados en la Tabla I.

Tabla I

Nº del ensayo	Contenido de propileno, % en peso	Pico de DSC	Resistencia en bruto kg/cm ²	Valor de pegajosidad g/5 mm
1	32	+13°C	22	60
2	33	+7°C	18	120
3	36	+1°C	4,5	1100
4	36	-2°C	> 2,5	700
5	37	-4°C	> 3	600

Los valores de pegajosidad de estos copolímeros fueron determinados con composiciones cauchoides preparadas de acuerdo con la siguiente receta general:

Polímero	100 partes en peso
Oxido de zinc	5 " "

	Acido esteárico	1 partes en peso	
	Negro de humo FEF	50	" "
	Sundex 790*	40	" "
	Dibutilditiocarbamato de zinc	2	" "
5	2-mercaptobenzotiazol	0,5	" "
	Disulfuro de tetrametiltiuram	0,5	" "
	Azufre	1,5	" "
	Amberol ST 140 F**	5	" "

*) Aceite aromático vendido por Sund Oil, con una densidad de 0,979, un punto de anilina de 47°C, y un contenido de compuestos aromáticos de 68,4% en peso. Este aceite aromático contiene un número de fracciones que consiste, parcialmente, en compuestos aromáticos polinucleares que poseen una intensa acción fotosensibilizadora.

***) Una resina comunicadora de pegajosidad formada por policondensación de un octilfenol ramificado y formaldehído.

A partir de las composiciones preparadas se produjeron luego tiras que fueron expuestas a dos lámparas fluorescentes blancas de 20 watios (tipo W 33) a una distancia de 10 cm durante 4 horas. La intensidad máxima de este manantial de luz ascendía a 205 μ W por cm^2 por nm a 580 nm y a 64 μ W a 480 nm. La cantidad total de energía radiada a partir de la luz ultravioleta

leta con una longitud de onda entre 200 y 400 nm ascendía a la dieciseisava parte de la cantidad total de energía radiada por la luz en el margen de longitudes de onda de 200 a 600 nm. La cantidad total de energía radiada recibida, que fue suministrada por la luz ultravioleta a 325 hasta 400 nm, ascendía a la catorceava parte de la cantidad total de la energía radiada a partir de la luz en el margen de longitudes de onda de 325 a 600 nm.

Después de la exposición se llevaron a cabo las mediciones de pegajosidad del modo ya descrito. Los resultados de las mismas se mencionan también en la Tabla I.

A partir de estos resultados puede obtenerse la conclusión de que estos copolímeros muestran sólo pequeños valores de pegajosidad, debido a que carecen de los enlaces C=C requeridos.

Ejemplo II.

Copolímeros de etileno, propileno y 5-etiliden-norborneno-2 con diferentes temperaturas de pico de ced, fueron mezclados de acuerdo con la receta del ejemplo I.

Luego, se produjeron tiras a partir de estas

mezclas, las cuales tiras fueron protegidas cuidadosamente de la luz durante un subsiguiente período de almacenamiento a lo largo de 24 horas.

5 Estas tiras fueron sometidas luego a mediciones de pegajosidad. Los resultados de las mismas y las propiedades mecánicas de ellas están dadas en la Tabla II.

Tabla II

	Temperatura de pico de ced	Valor de pegajosidad g/5 mm	Resistencia a la tracción máxima del polímero kg/cm ²	Alargamiento a la rotura del polímero %	Resistencia máxima a la tracción de la mezcla kg/cm ²	Alargamiento a la rotura de la mezcla %
10	-18°C	250	> 6,9	> 1700	1,6	210
	-16	220	1,8	430	1,4	120
	-9	70	13,1	1340	-	-
	-1	600	> 3,5	> 1400	-	-
	+ 1	700	> 19	> 1700	3,0	1230
20	+ 2	890	> 16,8	> 1700	3,0	1160
	+ 5	1175	35	1460	> 6,4	> 1700
	+ 19	150	81	730	105	1040

25 De estos resultados se deduce que los máximos valores de resistencia mecánica de unión se encuentran

con temperaturas de pico de ced entre -7 y $+ 11^{\circ}\text{C}$, particularmente entre -3 y $+8^{\circ}\text{C}$, si la luz hubo sido suprimida cuidadosamente. El máximo valor de pegajosidad se alcanza con un alargamiento a la rotura superior a 1.700% .
5 Con resistencias a la tracción superiores a 50 kg/cm^2 se obtiene un bajo valor de pegajosidad.

Ejemplo III.

10 Un copolímero de etileno, propileno y diciticlo
pentadieno fue preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo I, entendiéndose que la temperatura ascendía a 35°C y la proporción de propileno a etileno ascendía a $1,05$. La concentración de diciticlo
15 pentadieno en el reactor era de 22 milimoles por litro.

El polímero formado y la mezcla preparada a partir del mismo tenían las siguientes composiciones y propiedades:

	Contenido de propileno	34% en peso
20	Contenido de diciticlo pentadieno	5,8% en peso
	Resistencia mecánica en bruto	29 kg/cm^2
	Alargamiento a la rotura	840%
	Pico de ced	43°C
	Resistencia a la tracción de la mezcla	$4,5 \text{ kg/cm}^2$
25	Alargamiento a la rotura de la mezcla	1.350%

Después de haber preparado una composición de acuerdo con la receta del ejemplo I y de haber expuesto a las tiras a la acción de dos lámparas fluorescentes (W 33) de 20 watios, también de acuerdo con el ejemplo I, se midió un valor de pegajosidad de 400 g/5 mm.

De estos resultados resulta bastante evidente que copolímeros que contienen dicitlopentadieno en calidad de tercer monómero muestran sólo bajos valores de pegajosidad.

Ejemplo IV.

Las siguientes composiciones fueron preparadas a partir de un copolímero de etileno-propileno-5-etilideno-norbornano-2 - preparado del modo mencionado en el ejemplo I - con una temperatura de pico de ced de + 5°C, un contenido de propileno de 28% en peso y un contenido de tercer monómero de 9% en peso:

A. Se preparó una composición de acuerdo con el ejemplo I, en la cual no se empleó resina comunicadora de pegajosidad. La composición fue expuesta del modo que se describe en el ejemplo I.

B. Se prepararon cuatro composiciones de acuerdo con la receta del ejemplo I, después de lo cual éstas fueron expuestas de diferentes maneras:

- B1. Una de las composiciones fue expuesta a un manantial de luz fluorescente de 2 x 20 W (W33, blanca) a una distancia de 10 cm;
- 5 B2. Una composición fue expuesta a un manantial de luz fluorescente de 2 x 20 W (G 17, verde) a una distancia de 10 cm;
- B3. Una composición fue expuesta a un manantial de luz fluorescente de 2 x 20 W (R15, roja) a una distancia de 10 cm;
- 10 B4. Una composición fue mantenida cuidadosamente protegida de la luz.

En el estado no vulcanizado se encontraron las siguientes propiedades:

	Resistencia a la tracción del polímero	35 kg/cm ²
15	Alargamiento a la rotura del polímero	1460 %
	Resistencia a la tracción de la mezcla	>6,4 kg/cm ²
	Alargamiento a la rotura de la mezcla	>1700 %

Los valores de pegajosidad medidos (en g por 5 mm) están dados en la Tabla III. De estos resultados se deduce que son necesarios a la vez un agente comunicador de la pegajosidad y una exposición a la luz para obtener elevados valores de pegajosidad.

20

También se deduce de estos resultados que sólo pueden obtenerse valores de pegajosidad limitados con la luz roja (con longitudes de onda por encima de 600 nm).

25

Si bien se logran valores de pegajosidad igualmente altos con la luz blanca y con la luz verde, la luz blanca produce estos valores de pegajosidad con una velocidad algo mayor.

5

Tabla III.

	Tiempo de exposición, horas	A Sin agente comunicador de pegajosidad	B1 Luz blanca	B2 Luz verde	B3 Luz roja	B4 ninguna luz
10	1	-	2.800	-	-	-
	2	-	8.000	1.200	800	-
	4	260	16.000	10.000	1.000	600
	8	260	15.400	15.600	1.100	600
15	12	-	-	-	-	600
	16	-	15.800	16.100	-	-
	20	-	-	-	1.400	-
	24	160	16.800	15.200	-	700
	28	-	0	12.000	-	-
20	32	-	0	0	-	-

(-) No medido

Ejemplo V.

25

A partir de un cierto número de copolímeros de

etileno-propileno-5-etiliden-norborneno-2 se prepararon composiciones de acuerdo con la receta del ejemplo I.

La exposición se efectuó con 4 lámparas fluorescentes de 40 W (W 33) a una distancia de 1 metro durante 6 horas.

Los resultados fueron los siguientes:

Temperatura de pico de ced	Valor de pegajosidad g/5 mm	Resistencia a la tracción del limero, kg/cm ²	Alargamiento a la rotura del limero, %	Resistencia a la tracción de la mezcla, kg/cm ²	Alargamiento de la mezcla, %
-37°C	520	2,1	570	1,3	350
-18°C	520	> 6,9	> 1700	1,6	210
+2°C	4400	> 16,8	> 1700	3,0	1160
+5°C	8500	35	1460	> 6,4	> 1700
+19°C	480	81	730	105	1040

A partir de estos resultados se puede obtener la conclusión de que se alcanzan elevados valores de pegajosidad si las propiedades mecánicas satisfacen las exigencias establecidas y si el pico de ced se encuentra en el margen de temperaturas de -7 hasta 11°C.

Ejemplo VI

Se partió de un copolímero como en el ejemplo IV,

5 preparándose composiciones a partir del mismo de acuerdo con la receta del ejemplo I. La exposición se llevó a cabo con una lámpara de vapor de mercurio SP 500 que rendía una energía máxima superior a $5.000 \mu\text{W}$ por cm^2 a 435 nm. La energía luminosa total entre 325 y 400 nm ascendía a 20% de la energía luminosa entre 325 y 600 nm. La energía luminosa total entre 200 y 400 nm ascendía a 30% de la cantidad total de energía luminosa entre 200 y 600 nm.

10 Con la ayuda de filtros se observó que en uno de los casos la luz ultravioleta era eliminada por filtración por debajo de 325 nm y en el otro de los casos por debajo de 395 nm.

15 Los resultados de las mediciones de pegajosidad se mencionan en la Tabla IV. De estos resultados se deduce que es ventajoso suprimir la luz ultravioleta, si bien puede tolerarse una cierta cantidad de la misma sin que resulten de ello efectos demasiado desventajosos.

20

Tabla IV.

Tiempo de exposición en minutos	Luz con $\lambda > 325 \text{ nm}$	Luz con $\lambda > 395 \text{ nm}$
25	0	440 g/5 mm
	440 g/5 mm	440 g/5 mm

Tabla IV. (Cont.)

	Tiempo de exposición en minutos	Luz con $\lambda > 325$ nm	Luz con $\lambda > 395$ nm
5	1	640	1.000
	5	800	6.400
	10	7.000	14.800
	20	11.000	13.900
	30	9.600	-
10	60	10.800	-
	120	12.200	-

Ejemplo VII.

15 Se empleó como manantial luminoso, en la exposición de una composición como en el ejemplo VI, una lámpara de yoduro de mercurio (HPI/T 375 W). El máximo de energía luminosa ascendía a 8.600 μ W por nm por cm^2 a 540 nm en una distancia de 15 cm.

20 La energía luminosa total entre 200 y 400 nm ascendía a la veinticincoava parte de la energía luminosa total entre 200 y 600 nm. La energía luminosa total entre 325 y 400 nm ascendía a la treintaava parte de la energía luminosa total entre 325 y 600 nm.

25 Los resultados de las mediciones de pegajosi

dad se mencionan en la Tabla V.

Tabla V.

5	Tiempo de exposición en segundos	Pegajosidad en g/5 mm
	0	800
	60	2.000
	1,5 x 60	5.400
10	2 x 60	13.600
	5 x 60	13.600
	10 x 60	10.000
	20 x 60	10.400

15

Ejemplo VIII.

Con el fin de poder efectuar una comparación entre los valores de pegajosidad obtenidos con el presente invento y los valores de pegajosidad obtenidos con caucho natural (el caucho natural ha sido conocido desde hace mucho tiempo por su buena pegajosidad) y con caucho SBR, al que se había añadido un agente comunicador de la pegajosidad Koresin, usual para el SBR, se prepararon las dos siguientes composiciones:

25 NR (lámina I) 100 -

	SBR 1500	-	100
	Rhenacit 1)	0,15	-
	ZnO	3	3
	Acido esteárico	2	2
5	PBN 2)	1	1
	Negro de humo FEF	50	50
	Sundex 790	15	15
	Koresin 3)	-	5
	Vulc. CZ 4)	1,0	1,2
10	Azufre	2,0	1,75

La pegajosidad medida ascendía en el caso de caucho natural a 2.600-4.600 g/mm dependiendo de la extensión de la descomposición sobre el rodillo, y en el caso de caucho SBR a 600 g/5 mm.

- 1) Sal de zinc de pentaclorotiofenol;
- 2) Fenil- β -naftilamina;
- 3) Producto de condensación de acetileno y ter.-butil-fenol;
- 20 4) Producto de conversión de mercaptobenzotiazol y ciclohexilamina.

Ejemplo IX

25 Con el fin de investigar la influencia de la

temperatura sobre la pegajosidad, se prepararon las composiciones de acuerdo con el ejemplo IV. Las dos composiciones fueron expuestas según el modo del ejemplo I, en que una de las tiras fue mantenida a 20°C y la otra fue calentada a 80°C. Los resultados están dados en la Tabla VI. De estos resultados se deduce que se obtienen elevados valores de pegajosidad con mayor rapidez a una temperatura elevada.

10

Tabla VI.

<u>Tiempo de exposición</u> <u>en horas</u>	<u>Valor de pegajosidad en g/5 mm.</u>	
	<u>20°C</u>	<u>80°C</u>
0,5	2.000	3.000
1	6.000	12.800
1,5	12.400	14.000
2	18.800	16.400

15

Ejemplo X

20

25

Se investigó la influencia del tiempo de almacenamiento sobre los valores de pegajosidad manteniendo a la mezcla de acuerdo con el ejemplo IV B1 - que había sido expuesto durante 4 horas - apartado de la luz y midiendo la pegajosidad a intervalos fijos. Los valores de

pegajosidad están dados en la Tabla VII.

Tabla VII

	Tiempo de mantenimiento, en semanas	Pegajosidad g/5 mm
5	0	15.200
	2	14.800
	3,5	15.200
10	5	13.000
	9	13.500

Estos valores muestran que la resistencia me
cánica de unión apenas se deteriora según va pasando el
tiempo.

Ejemplo XI.

Un copolímero de etileno-propileno-etilidennor
borneno de acuerdo con el ejemplo IV fue mezclado de acuer
do con la receta del ejemplo I.

Después, se produjeron tiras a base de esta
composición, las cuales tiras fueron sumergidas en una
solución de $1,5 \times 10^{-4}$ moles de tetrafenilporfirina en
1 litro de diclorometano. La absorción después de la in

mersión ascendía a 300 mg de solución, es decir $0,5 \times 10^{-7}$ moles por 30 cm^2 .

Se prepararon también tiras en las que se había incluido tetrafenilporfirina en la receta de mezcla y el fotosensibilizador había sido incluido en el aceite de antemano. A cada 100 g de caucho se agregaron 2×10^{-4} , y respectivamente 4×10^{-4} moles, de agente fotosensibilizador.

La exposición se efectuó igual que en el ejemplo I.

Los resultados de las mediciones de pegajosidad están dados en la Tabla VIII.

Tabla VIII

Tiempo de exposición en minutos	Sumergido en solución de agente fotosensibilizador	valor de pegajosidad en g/5 mm		
		2×10^{-4} moles de agente fotosensibilizador añadidos	4×10^{-4} moles de agente fotosensibilizador añadidos	Sin agente fotosensibilizador suplementario
0	1.200	600	700	900
5	2.400	1.400	3.400	-
10	7.500	11.800	12.600	-
25	13.500	15.400	10.200	2.000

Tabla VIII (Cont.)

valor de pegajosidad en g/5 mm					
	Tiempo de exposición en minutos	Sumergido en solución de agente fotosensibilizador	2×10^{-4} moles de agente fotosensibilizador añadidos	4×10^{-4} moles de agente fotosensibilizador añadidos	Sin agente fotosensibilizador suplementario
5					
	60	16.200	12.800	12.800	5.000
10	2 x 60	19.000	13.600	14.000	18.800

Estos resultados muestran que la adición de agente sensibilizador suplementario da como resultado el que sea reducido considerablemente el tiempo dentro del cual se obtienen buenos valores de pegajosidad.

Ejemplo XII

Se repitió el ejemplo XI, efectuándose la exposición con una lámpara de yoduro de mercurio (HPI/T 375 W). El manantial de luz utilizado tenía una intensidad máxima de $8.600 \mu\text{W}$ por cm^2 por nm a 540 nm. La cantidad total de energía radiada a partir de la luz ultravioleta con una longitud de onda entre 200 y 400 nm

ascendía a la veinticincoava parte de la cantidad total de energía radiada a partir de la luz en el margen de longitudes de onda de 200 a 600 nm. La cantidad total recibida de energía luminosa suministrada por la luz ultravioleta de 325 a 400 nm ascendía a la treintaava parte de la cantidad total de energía radiada de la luz del margen de longitudes de onda de 325 a 600 nm.

Se prepararon dos mezclas a las que se habían agredado 2×10^{-4} moles de tetrafenilporfirina por 100 g de caucho. En una de las mezclas no se había incorporado nada de agente comunicador de pegajosidad.

Los resultados de las mediciones de pegajosidad están dados en la Tabla IX.

15.

Tabla IX

Tiempo de exposición en segundos	Con agente foto sensibilizador suplementario sin agente comunicador de pegajosidad	Con agente foto sensibilizador suplementario con agente comunicador de pegajosidad	Sin agente fotosensibilizador suplementario y con agente comunicador de pegajosidad
0	80 g/5 mm	800 g/5 mm	800
10	-	2.800	-
15	-	5.200	-
30	-	9.600	-
25 60	80	9.400	2.000

Tabla IX (Cont.)

	Tiempo de exposición en segundos	Con agente foto sensibilizador suplementario sin agente comunicador de pegajosidad	Con agente foto sensibilizador suplementario con agente comunicador de pegajosidad	Sin agente foto sensibilizador suplementario y con agente comunicador de pegajosidad
5	2 x 60	80	9.500	13.600
	5 x 60	-	11.000	13.600
	10 x 60	80	12.600	10.000
10	20 x 60	80	14.000	10.400

Estos resultados muestran que es necesario un agente comunicador de pegajosidad, para lograr la pegajosidad. También se deduce que dentro de un tiempo muy corto se pueden obtener valores de pegajosidad elevados haciendo uso de una mezcla de agentes sensibilizadores.

Ejemplo XIII

Un cierto número de copolímeros de etileno-propileno-etilidennorborneno fueron preparados de acuerdo con el procedimiento del ejemplo I. La formulación y preparación, así como también la irradiación se llevaron a cabo de acuerdo con lo especificado en el ejemplo I.

Las propiedades de copolímeros y de las mez-

clas preparadas a partir de ellos, así como los resultados de las mediciones de pegajosidad se mencionan en la Table X.

5

Tabla X.

Polímero	I	II	III	IV	V
10					
Contenido de propileno, % en peso	34	30	29	28	28
Contenido de EN, % en peso	4,2	5,9	6,8	8,2	5,4
Temperatura ced, °C	+1	+3	+5	+5	+8,5
15					
Resistencia a la tracción del polímero, kg/cm ²	>13,4	>26,2	36	35	54
Alargamiento a la rotura, %	>1700	>1700	1400	1460	1060
Resistencia a la tracción de la mezcla, kg/cm ²	>2,3	>5,1	>6,0	>6,4	38
Alargamiento a la rotura, %	>1700	>1700	>1700	>1700	1480
20					
Valor de pegajosidad, g/5 mm.	9400	10.400	13.200	>13.400	1620

25

Los resultados de la Table X muestran que el valor de pegajosidad disminuye con rapidez según aumentan las temperaturas ced. Se deduce además que mezclas

en las que se incorporan copolímeros que tienen los mismos contenidos de propileno pero diferentes temperaturas ced, muestran valores de pegajosidad grandemente diferentes. Además, se deduce que el valor de pegajosidad disminuye rápidamente si la resistencia a la tracción de la mezcla se aproxima al valor de 50 kg/cm².

Ejemplo XIV.

Se prepararon mezclas de acuerdo con la receta del ejemplo I partiendo del copolímero descrito en el ejemplo IV, siendo la única variación que se emplearon diversas resinas comunicadoras de pegajosidad en una cantidad de 5 partes por cada 100 partes de copolímeros.

Todos los agentes comunicadores de pegajosidad fueron del mismo tipo, a saber productos de condensación de alcoholifenol y formaldehído con pesos moleculares dentro del margen de 50 a 2.000.

Los grupos alcoholilo contenían 8 a 12 átomos de carbono y estaban intensamente ramificados.

Subsiguientemente las mezclas fueron expuestas del modo que se describe en el ejemplo I. Los resultados de las mediciones de pegajosidad se mencionan en la Tabla XI.

Tabla XI.

Agente comunicador de pegajosidad	Valor de pegajosidad g/5 mm
I. Amberol ST 140 F (Rohm & Haas, USA)	14.000
II. Durez 19.900 (Hooker Chemicals, USA)	>14.000
III. Resin 7521 (Rousselot S.A., Paris)	>10.000

10 Estos resultados muestran que el agente comunicador de pegajosidad I. puede ser reemplazado por agentes comunicadores de pegajosidad de orígenes diferentes, sin consecuencias desventajosas.

Ejemplo XV.

15 Se emplearon diferentes tipos de aceite en la receta de mezclado general del ejemplo I, empleándose el copolímero que se describe en el ejemplo IX.

20 Las mezclas fueron expuestas también durante 4 horas de acuerdo con el método del ejemplo I, después de lo cual se determinó el grado de la pegajosidad.

Los resultados están dados en la Tabla XII.

25

Tabla XII.

5	Tipo de aceite	Contenido de compuestos aromáticos en % en peso de acuerdo con el método de gel-arcilla	Porcentaje de transmisión a 400 nm, %	Valor de pegajosidad g/5 mm.
	aceite parafínico	0	100	320
	451 HP Shellfex 68	25,6	100	320
	Sunpar 150	14,1	100	340
10	Flexon 391	66,5	94	3600
	Sundex 790	68,4	65	>15.000
	Dutrex 55	78,2	65	>15.000
	Sundex 8125	72,2	52	>15.000

15

Estos resultados muestran que la influencia del aceite es extremadamente grande. Es decisiva para el efecto del aceite la transmisión medida a 400 nm de una solución de 74 mg de aceite en 100 ml de n-hexano en una cubeta de 1 cm.

20

Esta transmisión deberá ser menor de 100%, pero preferiblemente menor de 95%. Los mejores resultados se obtienen con aceites que manifiestan una transmisión menor de 80%.

25

Ejemplo XVI

5 En este ejemplo se muestra la influencia de un agente antiozonante diamínico sobre la creación de resistencia mecánica de unión. Se sabe que este tipo de agente antiozonante es capaz de suprimir reacciones de oxígeno de singulete. A este fin se preparó una mezcla y se la expuso a 20°C del modo descrito en el ejemplo IX. También, una segunda muestra fue tratada de acuerdo con el procedimiento del ejemplo IX, siendo la única diferencia el que la irradiación tuvo lugar bajo nitrógeno, como resultado de lo cual se excluyeron reacciones de oxígeno de singulete. En el caso de una tercera mezcla, también se agregó 1 parte de N-ciclohexil-N'-fenil-para-fenilendiamina a la mezcla de acuerdo con el ejemplo IX por 100 partes de copolímero. La exposición tuvo lugar del mismo modo que en el ejemplo I.

Los resultados están dados en la Tabla XIII.

Tabla XIII

Valor de pegajosidad, g/5 mm	Tiempo de exposición, en horas			
	0	1	2	4
Exposición normal	600	2450	>10.600	>15.000
Exposición bajo N ₂	200	340	440	750

Tabla XIII (Cont.)

	Valor de pegajosidad, g/5 mm	Tiempo de exposición, en horas			
5	Exposición normal, en la presencia de 1 parte de agente antiespumante	480	800	2.600	3.600

Ejemplo XVII

10 En este ejemplo se comprueba la influencia de cantidades crecientes de material de carga sobre las propiedades mecánicas y sobre los valores de pegajosidad de la mezcla. El copolímero del ejemplo IV fue mezclado y expuesto, para este fin, de acuerdo con el ejemplo

15 I (I). También se preparó una mezcla (II) en que la cantidad de negro de humo había sido aumentada a 70 partes y la cantidad de aceite había sido aumentada a 50 partes. Se preparó una tercera mezcla (III) en la que se emplearon 100 partes de negro de humo y 70 partes de aceite.

20 Los resultados se mencionan en la Tabla XIV siguiente.

25

19.11.74

Tabla XIV.

Mezcla Negro de Aceite humo	Valor de pegajosidad	Resistencia a la tracción	Alargamiento a la rotura.
I 50	40 15.000 g/5 mm	2,8 kg/cm ²	>1700 %
II 70	50 8.000	2,2	>1700
III 110	70 4.000	2,1	820

Estos resultados muestran que incluso con grandes cantidades de negro de humo y de aceite se pueden alcanzar elevados valores de pegajosidad si la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura satisfacen las exigencias establecidas.

Ejemplo XVIII.

Un copolímero de etileno, propileno y 5-etiliden-norborneno-2 que tenía una temperatura de pico de $+ 5,5^{\circ}\text{C}$, una resistencia a la tracción de 42 kg/cm², y un alargamiento a la rotura de 1.390%, fue mezclado con aditivos de acuerdo con la receta del ejemplo I, entendiéndose que en lugar de 40 partes de aceite Sundex 790 se emplearon 30 partes de aceite Sunpar

150. La mezcla fue dividida en dos partes, añadiéndose y mezclándose con una de las partes 4×10^{-4} moles de tetrafenilporfirina (TFP). Luego, las dos mezclas fueron expuestas durante 1 y 2 horas de acuerdo con el ejemplo I. Con fines de comparación, se realizó también un ensayo con empleo de 40 partes de Sundex 790. Las propiedades de las mezclas, que no muestran diferencias, fueron las siguientes:

resistencia a la tracción superior a 8,1 kg/cm²; alargamiento a la rotura mayor de 1700 %.

Los resultados de las mediciones de pegajosidad se mencionan en la Tabla XV.

Tabla XV.

Mezcla con:	Pegajosidad después de 1 hora	Pegajosidad después de 2 horas.
Sunpar 150	250	400
Sunpar 150 y 4×10^{-4} moles de TFP	5800	3200
Sundex 790	-	>11.200

Los resultados de la Tabla XV muestran que también pueden emplearse aceites parafínicos, con tal de que se incorpore en la mezcla un agente fotosensibilizante.

lizador.

Ejemplo XIX.

5 Se prepararon copolímeros a partir de etileno, propileno y 5-etilidennorborneno-2 (EN) de acuerdo con el ejemplo I, entendiéndose que en cuanto a catalizador se empleó una mezcla de cloruro de dietilaluminio y oxitricloruro de vanadio.

10 El copolímero obtenido tenía un contenido de etileno de 67,6% en moles y una temperatura ced de -7°C. El contenido de EN ascendía a 5,1% en peso. Dependiendo de la temperatura a la que fueron comprimidas las placas de ensayo, la resistencia a la tracción del polímero ascendía a 11,9 hasta 17,7 kg/cm², ascendiendo el
15 alargamiento a la rotura a 880 hasta 1.550%. En cualquier caso de los casos se obtuvieron los máximos valores con las temperaturas de compresión más elevadas (140°C). Después de haber mezclado el copolímero cauchoide con
20 50 partes de negro de humo y 40 partes de un aceite de acuerdo con la receta del ejemplo I, se alcanzó una resistencia a la tracción de 24,6 kg/cm² y un alargamiento a la rotura de 140% si el mezclado se llevó a cabo a 80°C. Esta mezcla, después de haber sido expuesta durante
25 0 , 2 y 4 horas de acuerdo con el ejemplo I, mos-

tró sólo un valor de pegajosidad muy bajo, respectivamente de 60, 100 y 100 g/5 mm. Si la mezcla fue preparada a una temperatura de 140°C, al tiempo que se suprimieron agentes de vulcanización de la mezcla, con el fin de evitar una vulcanización prematura, la resistencia a la tracción excedía de 6,5 kg/cm² y el alargamiento a la rotura excedía de 1.700%. Si la mezcla fue ensayada después de la exposición, los valores de pegajosidad de 1.100, >4.600 y >5.400 g/5 mm se encontraron después de haber expuesto, respectivamente, durante 4, 6 y 8 horas.

Ejemplo XX.

Se preparó un copolímero de acuerdo con el ejemplo XIX, ascendiendo el contenido de etileno del producto obtenido a 76,1% en moles y ascendiendo el contenido de EN a 5,1% en peso. La temperatura de ced ascendía a + 21°C. La resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura del polímero dependían de la temperatura a la que fueron preparadas las placas de ensayo, véase Tabla XVI. Después de exposición de acuerdo con el método del ejemplo I se intentó medir la pegajosidad. El valor de pegajosidad era tan bajo que no se producía unión de ningún modo.

Tabla XVI

<u>Temperatura de compresión</u>	<u>80°C</u> resisten- cia a la tracción, kg/cm ²	<u>80°C</u> alarga- miento a la ro- tura %	<u>140°C</u> resisten- cia a la tracción, en kg/cm ²	<u>140°C</u> alarga- miento a la ro- tura %
Polímero	50	450	72	640
Mezcla	67	210	93	340

Ejemplo XXI.

Del modo del ejemplo XIX, se preparó un copo-
límico que tenía un contenido de etileno de 64,3% en
moles de etileno. El contenido de EN ascendía a 5,9% en
peso y la temperatura ced ascendía a -12°C y la resis-
tencia a la tracción del polímero ascendía a 8,0 kg/cm²,
y el alargamiento a la rotura ascendía a 1.160%. Des-
pués de haber mezclado con negro de humo y con aceite
de acuerdo con el Ejemplo I, se midió una resistencia
a la tracción de 23 a 3,6 kg/cm² y un alargamiento a la
rotura de 130 a >1700%. El valor más bajo de resisten-
cia a la tracción y el valor más elevado para el alarga-
miento a la rotura se encontraron cuando las placas de
ensayo habían sido comprimidas a 160°C. Si este políme-

ro fue sometido a la exposición usual de acuerdo con el ejemplo I se alcanzó un valor de pegajosidad de > 5.200 g/5 mm. La mezcla de polímero comprimida a 80°C (resistencia a la tracción 23 kg/cm² y alargamiento a la rotura 130%) mostró muy bajos valores de pegajosidad, respectivamente de 250 y 300 g/5 mm; después de exposición durante 2 y 4 horas. Estos resultados muestran con claridad que pueden lograrse elevados valores de pegajosidad si las mezclas satisfacen las exigencias establecidas acerca de la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 26 de Octubre de 1973, bajo el Nº 7314796 y el 11 de Octubre de 1974, con el Nº 7413445, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

1^a.- Procedimiento para preparar mezclas con pegajosidad creciente, que están basadas en un copolímero cauchoide de etileno, al menos otro alfa-alqueno, y uno o más polienos y resinas comunicadoras de pegajosidad, estando caracterizado este procedimiento por el hecho de que el copolímero contiene enlaces C=C, colocados en la porción no lineal de las cadenas de polímero, teniendo los átomos de carbono de dichos enlaces C=C o bien dos grupos hidrocarbonados que están en posiciones relativas cis vecinales y que no forman parte del mismo sistema cíclico, o bien al menos tres grupos hidrocarbonados, y porque la mezcla de copolímero, resina comunicadora de pegajosidad y cualesquiera aditivos usuales, es expuesta en la presencia de oxígeno y de un agente fotosensibilizador a un manantial de luz artificial que irradia luz con una longitud de onda entre 200 y 800 nanómetros y porque la mezcla, en estado no vulcanizado, muestra un alargamiento a la rotura de al menos 500% y una resistencia a la tracción que se encuentra entre 1,5 y 50 kg/cm².

2^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado porque se emplea un manantial de luz artificial que al menos en una longitud de onda entre 200 y 800 nanómetros comunica una energía radiada a la mezcla de al menos 2 microwatios/cm² por nm.

3ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la cantidad total de energía radiada recibida de la luz ultravioleta con una longitud de onda entre 200 y 400 nanómetros asciende como máximo a la mitad de la cantidad total de la energía radiada recibida de la luz en el margen de longitudes de onda de 200 a 600 nm.

4ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado porque la cantidad total de energía radiada recibida suministrada por la luz ultravioleta con una longitud de onda de 200 a 400 nm asciende como máximo a una cuarta parte de la cantidad total de la energía radiada recibida de la luz en el margen de las longitudes de onda de 200 a 600 nm.

5ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado porque la cantidad total de la energía radiada recibida suministrada por la luz ultravioleta de 325 a 400 nm asciende como máximo a una cuarta parte de la cantidad total de la energía radiada recibida de la luz en el margen de longitudes de onda de 325 a 600 nm.

6ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado porque la cantidad total de la energía radiada recibida suministrada por la luz ultravioleta con una longitud de onda de 325 a 400 nm as

ciende como máximo a una sexta parte de la cantidad total de energía radiada recibida en el margen de longitudes de onda de 325 a 600 nm.

5 7ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2ª a 6ª, caracterizado porque la energía radiada empleada excede de $30 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ por nm.

8ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7ª, caracterizado porque la energía radiada empleada excede de $200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ por nm.

10 9ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque la cantidad total de la energía radiada recibida es menor de $15 \text{ Joules}/\text{cm}^2$ por nm.

15 10ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque la resistencia a la tracción de la mezcla se encuentra entre 2 y $30 \text{ kg}/\text{cm}^2$, particularmente entre 3 y $25 \text{ kg}/\text{cm}^2$.

20 11ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª, caracterizado porque la resistencia a la tracción de la mezcla es menor de $15 \text{ kg}/\text{cm}^2$.

12ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque el alargamiento a la rotura de la mezcla excede de 800%.

25 13ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12ª, caracterizado porque el alargamiento a la

rotura de la mezcla excede de 1700%.

5 14ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado porque el contenido de etileno del copolímero cauchoide se encuentra entre 60 y 75,5% en moles.

10 15ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado porque en calidad de resina comunicadora de pegajosidad se emplea un compuesto que es preparado a partir de alcoholifenol y formaldehído con un peso molecular entre 200 y 3.000, conteniendo el grupo alcohol 1 a 30 átomos de carbono, particularmente 8 a 12 átomos de carbono.

15 16ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado porque la cantidad de agente fotosensibilizador asciende a 0,001 hasta 1% en peso, referido al copolímero cauchoide.

20 17ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16ª, caracterizado porque el agente fotosensibilizador es mezclado en el caucho en una cantidad de 0,01 a 0,5% en peso.

25 18ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 17ª, caracterizado porque en calidad de agente sensibilizador se emplean uno o más compuestos polinucleares con 3 a 50 núcleos aromáticos.

19ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivin-

dicación 18ª, caracterizado porque en calidad de agente sensibilizador se emplea un aceite rico en compuestos aromáticos, excediendo el contenido de compuestos aromáticos de un 40% en peso, y siendo la transmisión menor de 95% si se disuelven 74 mg en 100 ml de n-hexano.

20ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 19ª, caracterizado porque el copolímero empleado, en el termograma registrado mediante calorimetría de exploración diferencial con una velocidad de enfriamiento de 8°C por minuto, en el que el calor de cristalización es representado gráficamente como una función de la temperatura, muestra un pico a una temperatura entre -7 y 11°C.

21ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20ª, caracterizado porque el pico aparece entre -3 y + 8°C.

22ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21ª, caracterizado porque el pico aparece entre 0 y + 6°C.

23ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 20ª a 22ª, caracterizado porque el copolímero es preparado con la ayuda de la combinación catalítica de oxi tricloruro de vanadio y sesquicloruro de alcoholaluminio.

24ª.- Procedimiento para preparar mezclas
con pegajosidad creciente.

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

5

Esta Memoria consta de ochenta hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 NOV. 1974.

P. A.

10

Fernando de Elizaburu
Por Poder

19.11.74.
MJP/.