



17

439444

P.- 60.837

2535 ES/AFS-Div.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C 08 F

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de STAMICARBON B.V.

entidad holandesa

con domicilio en P.O. Box, 10, Geleen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION QUE  
CONTIENE UN COPOLIMERO CAUCHOIDE"

13.10.75

- 1 -



5 Esta invención se refiere a nuevos copolímeros cauchoides de etileno, al menos otro alfa-alqueno, y opcionalmente uno o varios polímeros, y a composiciones que poseen adherencia superficial mejorada sobre la base de estos copolímeros y promotores de adherencia.

10 Los copolímeros cauchoides de etileno, al menos otro alfa-alqueno, y opcionalmente uno o más polímeros, son de importancia industrial, y tienen una resistencia excelente al ozono, a la exposición a la intemperie y al envejecimiento. Esta combinación de propiedades permite emplearlos para una amplia variedad de fines. Sin embargo, tienen poca o ninguna adherencia superficial, es decir la capacidad de una superficie del caucho no vulcanizado a adherirse a la superficie de un caucho igualmente no vulcanizado. No obstante, una adherencia superficial suficientemente alta es un requisito previo en la preparación de muchos artículos, particularmente los de una estructura de capas múltiples, por ejemplo, correas de transmisión, correas transportadoras, y particularmente neumáticos de automóviles. Una adherencia superficial suficientemente alta proporciona una unión fuerte y duradera entre las diversas capas del artículo durante las etapas de fabricación y vulcanización.

15

20

25



17

Para compensar la ausencia de esta adherencia en los copolímeros cauchoides de etileno, al menos otro alfa-alqueno y opcionalmente uno o más polie-

5 no, la práctica ha sido hasta ahora aplicar un adhesivo a todas las superficies de caucho que han de ponerse en contacto, con lo que pueden unirse unas a otras para formar una estructura en capas. Este procedimiento, no obstante, es laborioso y no deseable en general para procedimientos a escala industrial, y además presenta

10 un peligro a causa de la inflamabilidad de la mayoría de los disolventes orgánicos usados, y por el hecho de que las proporciones de caucho natural requerido para producir una mezcla que tenga la adherencia adecuada son tan grandes que disminuyen de manera importante

15 la resistencia del producto vulcanizado final a los efectos del ozono y del envejecimiento. Además, las propiedades físicas y mecánicas de las mezclas vulcanizadas finales son considerablemente inferiores a las de los polímeros individuales, y no puede efectuarse de

20 manera sencilla una co-vulcanización efectiva de los polímeros que constituyen la mezcla.

Se ha desarrollado una amplia variedad de resinas promotoras de adherencia, denominadas "promotores de adherencia", por ejemplo productos

25 de condensación de fenol/aldehído, y productos de con-



densación de acetileno, resinas de fenol alcoholadas (obtenibles por ejemplo con la Marca de Fábrica de AMBEROL ST 140 X), resinas de isopreno fenoladas, y resinas de copolímeros de isopreno fenoladas. Una ventaja de estas resinas es que pueden ser homogeneizadas fácilmente en el material cauchoide, y por tanto no necesitan ser aplicadas en forma de capas sobre las superficies de caucho. No obstante, las proporciones de estos promotores de adherencia requeridas en la práctica para dar un nivel suficiente de adherencia son tan grandes, en general, que perjudican las propiedades del producto vulcanizado. Otro factor importante es que, cuando se usan en proporciones grandes, estas resinas pueden migrar a la superficie del caucho (un fenómeno conocido como exudación). Así, en copolímeros cauchoides laminados o calandrados, la exudación excesiva causada por las grandes cantidades de promotor de adherencia dan como resultado al riesgo de que el efecto deseado, conseguido inicialmente, se pierde completamente durante el almacenamiento, y puede determinar posiblemente un efecto perjudicial, y además el uso de grandes proporciones de promotor de adherencia es caro.

Esta experiencia, apoyada por un enorme número de experimentos con una amplia variedad de

17 00



5 promotores de adherencia y copolímeros cauchoides de etileno, ha conducido a que el experto en la técnica crea que no es posible, mediante mezclado de promotores de adherencia, aumentar bastante la adherencia de copolímeros cauchoides de etileno de manera que se obtengan composiciones basadas en copolímeros de etileno y promotores de adherencia de suficiente adherencia superficial.

10 La presente invención se refiere a nuevos copolímeros cauchoides de etileno, al menos otro alfa-alqueno, y opcionalmente uno o más polienos. La presente invención se refiere también a composiciones que contienen estos copolímeros cauchoides de etileno y uno o más promotores de adherencia, composiciones  
15 que poseen suficiente adherencia superficial para ser usadas con éxito en la fabricación de una amplia variedad de artículos, y en particular en la fabricación de correas de transmisión, correas transportadoras y particularmente neumáticos de automóviles.  
20 Además, pueden prepararse composiciones de acuerdo con la invención de una manera sencilla y barata, y muestran un grado insignificante de exudación del promotor de adherencia incluido en la composición.

25 La invención proporciona nuevos copolímeros cauchoides de etileno, al menos otro alfa-al-



170

queno, y opcionalmente uno o más polienos, caracterizados por un termograma, registrado por calorimetría de exploración diferencial a una velocidad de enfriamiento de 8°C por minuto, y que muestra el calor de cristalización en función de la temperatura, que tiene un pico que pasa por un máximo a una temperatura de entre -7 y +11°C, y preferiblemente entre -3 y +8°C, en particular entre 0 y +6°C.

Se observa que si se incorpora un promotor de adherencia en estos copolímeros, se obtienen composiciones que tienen una adherencia de un valor elevado sin precedentes, teniendo en cuenta lo que se sabe acerca de copolímeros de etileno, mientras que prescindiendo de un promotor de adherencia los copolímeros según la invención muestran un bajo nivel de adherencia, incluso tan bajo como 300 kg/cm<sup>2</sup>, en el que difieren muy poco de los copolímeros de etileno conocidos. Las composiciones altamente adherentes según la invención, basadas en copolímeros caucoideos de etileno, al menos otro alfa-alqueno, y opcionalmente uno o varios polienos, y promotores de adherencia, se caracterizan porque contienen estos nuevos copolímeros de etileno en forma de un copolímero caucoide de etileno. Estas composiciones muestran una adherencia desusadamente alta, contrariamente a las composi-



ciones conocidas de copolímeros de etileno y promotores de adherencia.

Los copolímeros usados en las composiciones de la invención se caracterizan preferiblemente por un termograma que tiene un pico máximo a una temperatura de entre  $-3$  y  $+8^{\circ}\text{C}$ , y en particular entre  $0$  y  $6^{\circ}\text{C}$ . Según otra realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el copolímero da un termograma en el que al menos la mitad, y preferiblemente dos terceras partes del área situada bajo el pico, está entre  $-7$  y  $+11^{\circ}\text{C}$ .

Los nuevos copolímeros con propiedades semejantes al caucho de etileno, al menos otro alfa-alqueno, y, opcionalmente, uno o varios polie-  
nos, denominados en adelante por brevedad con la expresión, no limitativa, de "copolímeros de etileno con propiedades semejantes al caucho", dan, al ser examinados por calorimetrías de exploración diferencial a una velocidad de enfriamiento de  $8^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ , un termograma en el que la curva del calor de cristalización en función de la temperatura pasa por un máximo a una temperatura de entre  $-7$  y  $+11^{\circ}\text{C}$ .

La existencia de un pico causado por un efecto térmico a una temperatura dada en un termograma registrado por calorimetría de exploración dife-



rencia (una curva d.s.c.) indica que a a dicha temperatura tiene lugar un cambio de fase en el material en ensayo. Si las curvas d.s.c. de los copolímeros de etileno cauchoides se representan para muestras calentadas que  
5 son enfriadas, los picos del termograma indican una transición de una fase fundida a una cristalina en dichos copolímeros, y, por ello, a la existencia de cristalitas en los copolímeros de etileno examinados.

Los diagramas de difracción de rayos X  
10 de los nuevos copolímeros cauchoides de etileno, examinados por el autor de la presente invención, revelaron que los cristalitas de los copolímeros de etileno-propileno se componen de secuencias de etileno. No se han observado reflexiones debidas al propileno.

La temperatura a la que aparece el pico  
15 de cristalización en la curva d.s.c. de dichos copolímeros depende de la longitud de las secuencias de etileno y de la distribución de las longitudes de las secuencias de etileno. Como, según la invención, en las  
20 composiciones basadas en copolímeros de etileno y promotores de adherencia sólo puede conseguirse una alta adherencia superficial con los copolímeros de etileno cuya curva d.s.c., registrada durante un enfriamiento a  
una velocidad de 8°C por minuto, muestra un pico a entre  
25 -7 y +11°C, preferiblemente entre -3 y +8°C, y en parti-



cular entre 0 y  $+6^{\circ}\text{C}$ , puede considerarse que la existencia de adherencia está estrechamente ligada a la existencia de secuencias de etileno de una longitud crítica en los copolímeros.

5                   La solicitante prevé que los copolímeros de etileno usados contienen un número suficientemente grande de secuencias de etileno con desde 7 a 9 átomos de carbono en la cadena principal para dar una curva d.s.c. con un máximo entre  $-7$  y  $+11^{\circ}\text{C}$ .

10                   Las longitudes de las secuencias de etileno existentes en los copolímeros de etileno dependen, entre otras cosas, de la concentración de los comonomeros incorporados en el copolímero de etileno, y del modo en que dichos comonomeros están  
15                   incorporados en el copolímero.

                  La distribución de los comonomeros en el copolímero de etileno difiere con el tipo de sistema de catalizador usado en la preparación del copolímero.

20                   Por ejemplo, un cambio de sistema de catalizador a un tanto por ciento constante de comonomero incorporado puede producir un cambio importante en la temperatura de fusión de los cristalitos presentes en el copolímero. Las condiciones de polimerización, tales como la presión, temperatura, tiempo  
25



de polimerización, tipo de disolvente e intensidad de  
agitación, tienen también cierto efecto en las longi-  
tudes de las secuencias de etileno y en su distribu-  
ción en el copolímero. Así pues, con cualquier siste-  
5 ma dado de catalizador es necesario usar combinaciones  
específicas de condiciones de polimerización y grados  
de incorporación de comonómero para dar nuevos copo-  
límeros de etileno que pueden usarse en las composi-  
ciones según la invención, y que pueden dar mayores  
10 niveles de adherencia que los que se han podido lograr  
hasta ahora con polímeros cauchoides del tipo usado.

De lo anterior se deducirá que la pre-  
paración de los nuevos copolímeros de etileno no pue-  
de basarse únicamente en el grado de incorporación  
15 de comonómero y en el tipo de sistema de catalizador  
usado, sino que también han de tenerse en cuenta las  
condiciones de polimerización que determinan las lon-  
gitudes de las secuencias de etileno que puede haber  
en el copolímero de etileno formado.

Tampoco ha sido posible hasta ahora  
20 relacionar, de un modo u otro, los diversos parámetros  
importantes de polimerización con la situación del pi-  
co de cristalización en la curva d.s.c. y por tanto  
con la longitud de las secuencias de etileno. Más ade-  
25 lante se describe un método de validez general, que



permitirá a un experto en la técnica preparar los nuevos copolímeros de etileno.

Para cualquier combinación de sistema de catalizador y condiciones de polimerización puede determinarse, del modo que se muestra más adelante, cómo pueden prepararse los nuevos copolímeros de etileno según la invención. Con un sistema dado de catalizador y bajo condiciones seleccionadas de polimerización, se efectúan una serie de experimentos discontinuos en los que sólo se varía la concentración de comonómeros en la mezcla de monómeros que ha de polimerizarse, por ejemplo la del alfa-alqueno. Se representan gráficamente las curvas d.s.c. de los copolímeros de etileno así obtenidos. Un cambio en la concentración de sólo uno de los comonómeros cambia la longitud de las secuencias de etileno y, por tanto, la temperatura a la que alcanza el pico de cristalización en estas curvas su máximo. El contenido de comonómeros incorporados en dicho copolímero de etileno se determina después, y la temperatura a la que el pico de la cristalización en la curva d.s.c. pasa por un máximo se representa gráficamente en función del contenido de comonómero incorporado en el copolímero de etileno. Este procedimiento da una relación entre la temperatura a la que tiene lugar la formación de cristalitas en el co-



polímero de etileno y el contenido de comonomero incorporado. La función así obtenida es continua; el intervalo examinado por la solicitante podría considerarse como lineal para fines prácticos.

5 De la relación antes citada puede verse a qué concentración de comonomero incorporado en las condiciones de reacción, y con el sistema de catalizador seleccionado, pueden obtenerse los copolímeros de etileno con propiedades semejantes al caucho que  
10 muestran un pico de cristalización en la curva d.s.c. en el área deseada de temperaturas.

Así pues, la producción de copolímeros que satisfacen los requerimientos de la invención con tal contenido de comonomeros está al alcance de una  
15 persona experta en la producción de copolímeros, teniendo en cuenta la información anterior. Esta técnica puede emplearse con cualquier sistema de catalizador y bajo cualquier combinación de condiciones de polimerización. Los copolímeros de etileno según la  
20 invención pueden prepararse, en general, interpolimerizando una mezcla de etileno, al menos un alfa-alqueno y, opcionalmente, uno o más polienos, bien en forma de una disolución en un disolvente que contiene halógenos o exento de halógenos, o en forma de una suspensión,  
25 con ayuda de un catalizador de coordinación. Dicho



catalizador de coordinación. puede ser un catalizador formado combinando un compuesto de un metal de los subgrupos 4, 5, 6 u 8, del Sistema periódico de los Elementos de Mendeleev, incluyendo el torio y el uranio, el llamado  
5 componente de metal pesado, con un metal, aleación, hidruro de metal o compuesto de metal, de un elemento de los grupos 1,2,3,6 del 4º grupo principal de dicho Sistema Periódico, el llamado compuesto de aluminio, y si es necesario en presencia de otras sustancias, como por  
10 ejemplo compuestos con pared de electrones libres, tales como el agua, los alcoholes o el oxígeno, o bases de Lewis.

Se forma un sistema preferido de catalizador combinando compuestos de vanadio y/o titanio  
15 que son solubles en el vehículo usado, por ejemplo tricloruro de vanadio y/o tetracloruro de vanadio, con uno o varios compuestos de aluminio, preferiblemente orgánicos, por ejemplo aluminio-trialcoholo, monohalogenuro de dialcohol-aluminio y/o dihalogenuro de monoalcohol-  
20 -aluminio y monohidruro de dialcohol-aluminio y/o dihalogenuro de monoalcohol-aluminio y monohidruro de dialcohol-aluminio. Preferiblemente se emplean compuestos de alcohol-aluminio que llevan un grupo alcoholo con 2 a 8 átomos de carbono, y en particular 2 a 5 átomos  
25 de carbono.



Se obtienen resultados particularmente muy buenos con la combinación de oxitricloruro de vanadio y dicloruro de monoetilaluminio, o con una mezcla de dicloruro de monoetilaluminio y monocloruro de dietilaluminio.

La proporción entre el componente de aluminio y el componente de metal pesado que ha de emplearse en el procedimiento según la invención puede variar entre amplios límites, por ejemplo entre 2:1 y 500:1, y preferiblemente entre 3:1 y 25:1. En un procedimiento continuo, los componentes del catalizador pueden suministrarse directamente a la zona de polimerización en forma de disolución en el vehículo.

Los nuevos copolímeros de etileno que pueden incorporarse en las composiciones según la invención se derivan del etileno, al menos otro alfa-alqueno y, opcionalmente, uno o más polienos.

Como adecuados para uso como "otro alqueno", se da preferencia a los alfa-alquenos que contienen 3 a 18, y más en particular 3 ó 4 átomos de carbono por molécula. Son ejemplos específicos de estos alfa-alquenos, entre otros, el propileno, butileno, pentileno, 4-metil-pentileno, hexileno y heptileno. Pueden emplearse también mezclas de alfa-alquenos



17

adecuados, tales como mezclas de propileno y butileno.

Los nuevos copolímeros de etileno aplicables pueden contener uno o más polienos, pero esto no es en absoluto necesario para conseguir una elevada adherencia en las composiciones con promotores de adherencia. Ejemplos de polienos adecuados incluyen los dienos lineales, preferiblemente con 4 a 24 átomos de carbono, y en particular con 4 a 12 átomos de carbono por molécula, tales como el butadieno-1,3, hexadieno-1,4, hexadieno-1,3, octadieno-1,4, octadieno-1,5, polienos cíclicos, con los 6 a 24 átomos de carbono preferibles citados, particularmente con 6 a 12 átomos de carbono por molécula, como por ejemplo ciclo-octadieno-1,4, ciclo-octadieno-1,5, y 5-metil- y 6-metil-4,7,8,9-tetrahidroindeno, y, además, dienos cíclicos que llevan un puente de carbono con, preferiblemente, 7 a 24, y particularmente 8 a 18 átomos de carbono por molécula, tales como el 5-metilnorborneno-2, 5-etiliden-norborneno-2, 5-vinilnorborneno-2, dicitlopentadieno, 5-isobutiliden-norborneno-2, y 5-(2-metil-2-butenil)norborneno-2. Entre estos compuestos se prefieren el dicitlopentadieno, el 5-etiliden-norborneno-2, butadieno-1,3 y hexadieno-1,4.

La cantidad de polieno, cuando está presente en los copolímeros según la invención, es, pre



feriblemente, de 0,1 a 10% en peso.

La reacción de copólimerización para la preparación de los nuevos copolímeros de etileno según la invención es efectuada normalmente a una temperatura de entre -40 y 120°C, y preferiblemente entre -20 y 80°C. La presión es normalmente de 1 a 50 atmósferas, pero pueden emplearse también presiones superiores o inferiores. El procedimiento es efectuado normalmente de manera continua. El vehículo puede ser cualquier líquido inerte frente al catalizador usado, y contiene preferiblemente de 4 a 18 átomos de carbono por molécula. Son ejemplos de hidrocarburos adecuados, entre otros, los hidrocarburos alifáticos saturados, tales como el butano, pentano, hexano, heptano, o hidrocarburos aromáticos de fracciones de petróleo, tales como tolueno, y benceno y los hidrocarburos orgánicos halogenados, como por ejemplo el tetracloroetileno.

La temperatura y la presión pueden elegirse ventajosamente de modo que uno o varios de los monómeros usados, particularmente el alfa-alqueno, tal como el propileno, esté presente en forma líquida y en una cantidad tan grande que actúe como vehículo. En este caso no se necesita usar otro vehículo.



El peso molecular de los copolímeros que han de prepararse puede ser influido en general por medio de reguladores de cadena, como por ejemplo el acetileno, hidrógeno, butadieno-1,2, zinc-alcoholes y halogenuros de alcohol. Preferiblemente se usa hidrógeno como regulador de cadena.

Además de estos nuevos copolímeros de etileno, las composiciones según la invención han de contener también uno o más promotores de adherencia. Para uso como promotor de adherencia en las composiciones según la invención es adecuado cualquier compuesto que, por adición a los copolímeros de etileno, aumente su adhesividad superficial. Son ejemplos de promotores de adherencia adecuados, entre otros, los productos de condensación de fenoles y aldehidos, los productos de condensación de fenoles y acetileno, y las resinas de fenol alcoholadas. Se consiguen buenos resultados con una resina de fenol alcoholada comercializada con la Marca de fábrica de "Amberol St 140 X".

La cantidad del promotor de adherencia a emplear en las composiciones según la invención es, preferiblemente de entre 0,1 y 25% en peso, y particularmente entre 1 y 10% en peso, con respecto a la cantidad de copolímero.



17 OCT 1973

Las composiciones según la invención pueden contener además uno o varios agentes de vulcanización. Agentes de vulcanización adecuados incluyen el azufre y los peróxidos. Si el copolímero según la invención contiene uno o más polienos se prefiere usar azufre, o una mezcla de azufre y peróxidos. Si el copolímero de etileno de la composición no contiene polienos, se prefiere incluir un peróxido como agente de vulcanización en las composiciones según la invención. La cantidad de agente de vulcanización que puede incluirse en las composiciones según la invención puede variar entre amplios límites. Las cantidades empleadas normalmente están comprendidas entre 0,5 y 5% en peso con relación a la cantidad de copolímero de etileno que hay en la composición. Se prefiere, no obstante, cantidades entre 0,5 y 2% en peso. Además del agente de vulcanización, las composiciones según la invención pueden contener también uno o más acelerantes de vulcanización, por ejemplo dietilcarbamato de zinc, disulfuro de tetrametiltiuram, 2-mercaptobenzotiazol, y activadores, por ejemplo dietilenglicol.

Las composiciones según la invención pueden contener además las cargas y pigmentos empleados convencionalmente. Ejemplos de cargas y pigmentos incluyen negro de humo, sílice finamente dividida, car-

17 OCT.



5 bonato de calcio precipitado, silicato de aluminio precipitado, silicato de magnesio, dióxido de titanio y caolín. Tales compuestos pueden usarse en cantidades de desde 10% a 500% en peso, y en particular de 25% a 250% en peso, con relación al copolímero.

10 Las composiciones según la invención pueden contener también aceites, por ejemplo aceites nafténicos, parafínicos o aromáticos. Se prefieren los aceites aromáticos, ya que con estos aceites se alcanza la mayor adhesividad superficial. Las cantidades de los aceites usados en las composiciones según la invención están, preferiblemente, entre 10 y 200% en peso, basadas en el copolímero.

15 Los valores de adherencia que se exponen más adelante fueron medidos por un método en que se emplea un adhesímetro desarrollado por DSM y descrito en el N° 35 de las publ. SGF : Novedades sobre EPDM e información general sobre tecnología del caucho, método que es como sigue.

20 Se fabrican tiras de una forma específica por medio de una pequeña extrusora de émbolo equipada con un cilindro calentado eléctricamente a 100°C. Las tiras son almacenadas durante 24 horas en condiciones de ausencia de polvo a temperatura ambiente. Al cabo de este período, una tira se enrolla en

25



un cilindro sobre el que se aplica una pieza de cinta plástica adhesiva, cuya superficie adherente mira al lado contrario a la superficie del cilindro. Después se aplica una segunda tira y se comprime firmemente sobre la primera tira. El cilindro que lleva las tiras se hace girar a velocidad periférica constante de aproximadamente 170 mm/min durante una vuelta completa, durante la cual las tiras se comprimen una contra otra bajo una carga constante de 1500 g por medio de un cilindro que gira libremente y que tiene dicho peso.

Una vez que las tiras han sido comprimidas una con otra durante una vuelta completa del primer cilindro, se quita el cilindro de presión. Entonces la segunda tira se mantiene fija en su sitio sólo por la adherencia. La anchura de la superficie de contacto entre la primera tira y la segunda es de 5 mm. Después de que la segunda tira ha sido aplicada y comprimida, se empalma por un extremo a un aparato de tracción, y se mide, a temperatura ambiente, la fuerza necesaria para despegar la segunda tira de la primera tira.

Para evitar el alargamiento de la segunda tira no vulcanizada que está empalmada con el aparato de tracción, se aplica un trozo de cinta plástica adhesiva sobre dicha segunda tira y su extremo sujeto.



17

La superficie adherente de esta pieza de cinta plástica adhesiva se dirige hacia la superficie del caucho.

5 La velocidad a la que se separan las tiras es de 1 cm/min. La longitud de tira sobre la que se mide la adherencia es de 125 mm. Se registran curvas d.s.c. como se ha descrito anteriormente, con un calorímetro de exploración diferencial vendido por Perkin Elmer con la Marca de fábrica de PERKIN ELMER DSC 1 B, y se hace referencia a las muestras de copolímero de etileno de aproximadamente 24 mg. de peso, que antes del ensayo son calentadas a 100°C. El termograma de cristalización d.s.c. es registrado a una  
10 velocidad de enfriamiento de 8°C por minuto.

15 Para realizar las medidas, la escala de temperatura del calorímetro de exploración diferencial fué calibrado por medio de los siguientes agentes de calibración: n-octano, norbornadieno, n-pentadecano, p-xileno, n-hexadecano, n-eicosano, n-tetra-cosano, tetraestearato de pentaeritrita, n-octapentaco-  
20 sitano, e indio. Las temperaturas de máximo de fusión alcanzadas calentando estos compuestos a la velocidad de 8°C por minuto se consideraron como iguales a las temperaturas de fusión en equilibrio.

25 El ejemplo siguiente sirve para aclarar la invención, sin que se considere que limita el





17

contenido de sustancias aromáticas de 68,4% en peso.

xx) Promotor de adherencia obtenido con la Marca de Fábrica de AMBEROL ST 140 X

5 Las composiciones se prepararon añadiendo primero el óxido de zinc, el ácido esteárico, el negro de humo y el aceite al copolímero, en un mezclador interno a temperatura creciente, y mezclando después los agentes de vulcanización, los aceleradores de vulcanización y el promotor de adherencia, en un molino  
10 abierto frío. Después se prepararon tiras de las composiciones de la manera descrita anteriormente, y se midió la adherencia de las tiras una vez que fueron almacenadas durante 24 horas a 20°C, en un área exenta de polvo.

15 Se aplicó a las piezas de ensayo el procedimiento de medida de la adherencia antes descrito, y los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 1.

20

25



Tabla 1

	Composición	Máximo del pico en la curva d.s.c. °C	Adherencia a 20°C g/5 mm
5			
	1 <sup>**</sup> )	-34	880
	2 <sup>**</sup> )	-31	960
10	3 <sup>**</sup> )	-29	940
	4 <sup>**</sup> )	-25	1010
	5 <sup>**</sup> )	-20	920
	6 <sup>**</sup> )	-14	1080
	7	0	2160
15	8	0	2650
	9	0,5	4800
	10	0,5	5440
	11	+2	> 5800 <sup>*</sup> )
	12	+3,5	> 7000 <sup>*</sup> )
20	13	+4	> 7000 <sup>*</sup> )
	14	+4	> 7000 <sup>*</sup> )
	15 <sup>**</sup> )	+14	670
	16 <sup>**</sup> )	+17	490
	17 <sup>**</sup> )	+19	520
25	18 <sup>**</sup> )	+22	480



\*) No pudieron determinarse valores exactos porque la tira de caucho de ensayo se desprendió de la cinta durante la medida.

\*\*) No según la invención

5

Los resultados anteriores indican que, en comparación con composiciones no comprendidas en la invención, las composiciones según la invención poseen un valor de adherencia de alto a muy alto.

10

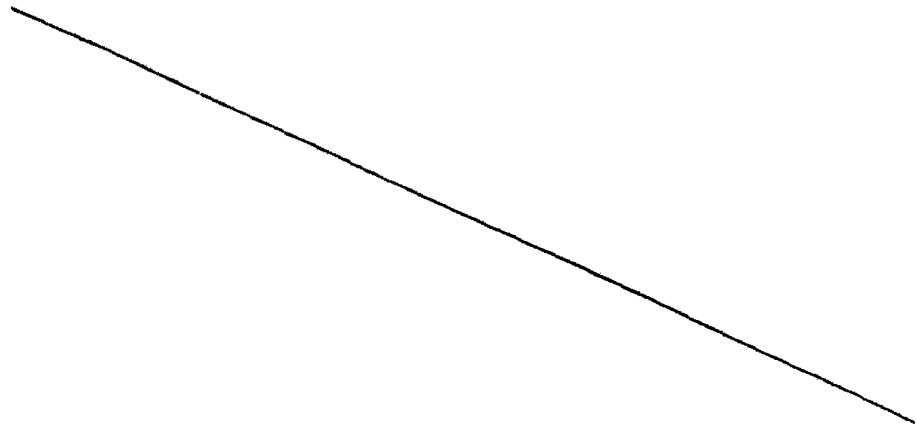
Experimento comparativo

Con base en la receta dada en el Ejemplo, se prepararon cierto número de composiciones de varios copolímeros cauchoides, disponibles en el comercio, de etileno, propileno y uno o más polienos. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 2.

15

20

25





170

Tabla 2

	Copolímeros obtenidos con la Marca de Fábrica de	Pico de temperatura en la curva d.s.c. °C	Adherencia a 20°C g/5 mm
5			
10	DUTRAL TER 045 E	-43	140
	VISTALON 4608	-25	280
	VISTALON 3708	+33	80
	EPSYN 40 A	-50	100
	EPSYN 5508	+26	40
15	NORDEL 1145	-21	120
	NORDEL 1440	-25	160
	NORDEL 1635	-16	60
	NORDEL 1070	-25	100
	KELTAN 778	+14	120
	KELTAN 312	-24	460
20	KELTAN 712	-34	880

Estos resultados indican que, con base en esta serie de copolímeros de etileno disponibles en el comercio cuyas curvas d.s.c. muestran un máximo de



pico a una temperatura superior a  $+119^{\circ}\text{C}$  o inferior a  $-79^{\circ}\text{C}$ , se obtuvieron composiciones con un valor de adherencia relativamente bajo.

5

- REIVINDICACIONES -

10

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:

15

1ª.- Un procedimiento para preparar una composición que contiene un copolímero cauchoide de etileno, al menos otro alfa-alqueno y uno o más polienos, juntamente con una o más resinas promotoras de adherencia, en el que un copolímero cauchoide de etileno, al menos otro alfa-alqueno y uno o más polienos, obtenido por interpolimerización de una mezcla de etileno, al menos otro alfa-alqueno y uno o más polienos en un vehí-

20

25

13.10.75



17/10/75

culo líquido con ayuda de un catalizador de coordinación formado combinando al menos un compuesto de un metal del subgrupo 4, 5, 6 u 8 del Sistema Periódico de Elementos de Mendelejev, incluyendo torio y uranio,  
 5 con al menos un metal, una aleación, un hidruro metálico o un compuesto metálico de un elemento de los grupos 1, 2, 3 o cuarto grupo principal de dicho Sistema Periódico, en una proporción molar comprendida entre 1:2 y 1:500, a una temperatura que oscila entre -40 y 120°C  
 10 y una presión de 1-50 atm., en un vehículo líquido, caracterizándose dicho copolímero cauchoide por un termograma del mismo registrado por calorimetría de exploración diferencial a una velocidad de enfriamiento de 8°C por minuto, que indica una curva de calor de cristalización en función de la temperatura que tiene un pico que  
 15 pasa por un máximo a una temperatura comprendida entre -7 y + 11°C, es mezclado con una o más resinas promotoras de adherencia en una cantidad de 0,1% a 25% en peso, basado en el copolímero.

20 2a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que el copolímero cauchoide es un copolímero cuyo termograma tiene un pico que pasa por un máximo a una temperatura de entre -3°C y +8°C.

25 3a.- Un procedimiento según la reivindicación 2a, en el que el copolímero cauchoide es un co-

13.10.75



polímero cuyo termograma tiene un pico que pasa por un máximo a una temperatura de entre 0°C y 6°C.

5 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el copolímero es un copolímero con un termograma en el que al menos la mitad del área situada bajo el pico está comprendida entre -7°C y +11°C.

10 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que al menos dos terceras partes del área bajo el pico están comprendidas entre -7 y +11°C.

15 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el (los) promotor(es) de adherencia está/están presente(s) en una cantidad de desde 0,1% a 25%, con respecto al peso de copolímero.

20 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que el (los) promotor(es) de adherencia está(n) presente(s) en una cantidad de desde 1% a 10% en peso, con relación al peso de copolímero.

25 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 2ª, en el que la composición contiene un aceite en una cantidad de desde 10% a 300% en peso, con relación al peso de copolímero.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que la composición contiene un aceite



170

en una cantidad de desde 40% a 100% en peso, con respecto al peso de copolímero.

5 10<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 8<sup>a</sup>, en el que el aceite usado es un aceite aromático.

10 11<sup>a</sup>.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 9<sup>a</sup>, en el que se incorporan en la composición una o más cargas y/o pigmentos, en una cantidad de desde 10 a 300% en peso, con relación a la cantidad de copolímero.

12<sup>a</sup>.- Un procedimiento para preparar una composición que contiene un copolímero cauchoide.

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

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

Madrid, 17 OCT. 1975  
P.A.

20

Oscar de Elzaburu  
Por firmar

25

13.10.75

- 30 -

EAS.-