

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11	NUMERO	12 A1
	21	447.127	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		17-4-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 62.860

30	31	32	33
PRIORIDADES	NUMERO	FECHA	PAIS
	75/04834	24-4-75	Holanda

41	51	62
FECHA DE PUBLICIDAD	CLASIFICACION INTERNACIONAL	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	

52
TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA MEZCLA CAUCHOIDE PEGAJOSA".

71
SOLICITANTE (S)
STAMICARBON B.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Galeen, Holanda.

72
INVENTOR (ES)
Hendrikus Johannes Gerardus PAULEN.

73
TITULAR (ES)

74
REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

LEF

1 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de mezclas pegajosas basadas en copolímeros semejantes al caucho o cauchoides de etileno, al menos otro alfa-alqueno, y, si se desea, uno o más polienos.

5 Los polímeros constituidos por etileno, al menos otro alfa-alqueno, y, si se desea, uno o más polienos, están clasificados en primer lugar entre los bien conocidos polímeros sintéticos semejantes al caucho, debido a su excelente resistencia al ozono, a los efectos de la intemperie y  
10 al envejecimiento. Estas favorables propiedades hacen atractivo el uso de tales copolímeros para todas clases de fines.

Sin embargo, al igual que muchos elastómeros sintéticos, tales como, por ejemplo, los copolímeros estireno-butadieno, estos copolímeros exhiben muy poca o ninguna  
15 pegajosidad o adhesión.

Pegajosidad o adhesión denota aquí la adhesión de las superficies del mismo caucho sin vulcanizar unas a otras cuando aquéllas se hacen entrar en contacto bajo presión moderada.

20 Es esencial, sin embargo, una pegajosidad suficiente para la fabricación de muchos artículos y, en particular, para la fabricación de artículos que constan de muchas partes o constituidos por capas múltiples, tales como, por ejemplo, correas de transmisión, cintas transportadoras, y, más en particular, cubiertas para neumáticos  
25 de automóviles. En efecto, una pegajosidad suficiente dará una adhesión permanentemente perfecta entre las diversas partes o capas de que está constituido el artículo durante el montaje y la vulcanización.

30 Una solución de este problema de insuficiente pe-

1 gajosidad de los copolímeros semejantes al caucho de etileno,  
no, al menos otro alfa-alqueno, y, si se desea, uno o más  
polienos, ha sido buscada en métodos en los que los artículos  
se fabrican pegando las superficies de caucho separadas  
5 a una estructura interlaminar por medio de un adhesivo que  
se aplica en capas. Un tal procedimiento no sólo es engorroso,  
y, por tanto, carente de atractivo para usos industriales,  
sino que además se utilizan con frecuencia soluciones  
orgánicas inflamables en la preparación y aplicación de  
10 tales adhesivos, por lo que un tal método no es recomendable  
si se tienen en cuenta exclusivamente razones de seguridad  
industrial.

Se han desarrollado también resinas que confieren  
pegajosidad, tales como, por ejemplo, productos de condensación  
15 de fenoles y aldehidos y productos de condensación de acetileno,  
resinas de fenoles alcoholados, tales como las conocidas por  
el nombre comercial de Amberol ST 140 F, resinas de isopreno  
sustituidas con fenoles y resinas de isopreno-isocopolímero  
sustituidas con fenoles. Estas resinas  
20 presentan la ventaja de que las mismas se pueden incorporar  
en la masa de caucho total y no necesitan ser aplicadas a  
las superficies de caucho en capas. Pero, con el fin de obtener  
un nivel de pegajosidad razonable, resultó necesario en la  
práctica añadir estos agentes que confieren pegajosidad en  
25 cantidades tales que las propiedades del producto vulcanizado  
se verán perjudicadas. Además, a causa de estas grandes  
cantidades, los agentes que confieren pegajosidad emigrarán en  
fuerte proporción a la superficie de caucho, fenómeno que se  
conoce como exudación. El empleo de cantidades tan grandes  
30 en copolímeros de etileno laminados o ca-

1 landrados semejantes al caucho crea la probabilidad de que  
el efecto original se vea anulado por completo por esta exu-  
dación excesiva, e incluso se cambie en un efecto desfavora-  
ble. Adicionalmente, el empleo de cantidades tan grandes de  
5 agente que confiere pegajosidad es muy costoso. Si el agen-  
te que confiere pegajosidad se utiliza en menor cantidad se  
evitan la mayor parte de estos efectos adversos, pero, de-  
safortunadamente, tales cantidades no han conseguido nunca  
proporcionar una adhesión satisfactoria en la práctica.

10 La Solicitud de Patente Española Nº 431.353 des-  
cribe un procedimiento para la preparación de una mezcla  
pegajosa basada en un copolímero semejante al caucho de  
etileno, al menos otro alfa-alqueno, y uno o más polienos  
y una o más resinas que confieren pegajosidad, en la que el  
15 copolímero semejante al caucho contiene enlaces C=C en la  
parte no lineal de las cadenas polímeras cuyos átomos de  
carbono tienen, o bien dos grupos hidrocarburoados vecinales  
en posición cis uno con respecto al otro y que no forman  
parte de un sistema cíclico similar, o al menos tres grupos  
20 hidrocarburoados, y en la que la mezcla de copolímero, resina  
que confiere pegajosidad y cualesquiera aditivos usuales  
se expone, en presencia de oxígeno y de un foto-sensibiliza-  
dor, a una fuente de iluminación artificial que emite luz  
de una longitud de onda de 200 a 800 nanómetros, con la con-  
25 dición de que la mezcla de copolímero, resina que confiere  
pegajosidad y cualesquiera aditivos usuales tenga un alar-  
gamiento de rotura de al menos 500 % y una resistencia a la  
tracción comprendida entre 1,5 y 50 kg/cm<sup>2</sup> en estado no vul-  
canizado.

30 Preferiblemente en dicho procedimiento el copolí-

1 mero semejante al caucho tiene un termograma registrado  
por calorimetria de exploración diferencial a una velocidad  
de enfriamiento de 8° C por minuto, mostrando un calor de  
cristalización en función de la temperatura que tiene un  
5 pico a una temperatura entre -7° C y 11° C.

Se ha encontrado ahora que pueden obtenerse tam-  
bién valores de pegajosidad útiles sin exposición a la luz,  
si se hace uso de una mezcla de un copolímero de etileno,  
otro alfa-alqueno, y si se desea, uno o más polienos y un  
10 polímero compuesto de un dieno conjugado del grupo de los  
copolímeros estireno-butadieno, polibutadieno y poliisopre-  
no, teniendo dicha mezcla un alargamiento de rotura de al  
menos 800 % y una resistencia a la tracción comprendida en-  
tre 1,3 y 50 kg/cm<sup>2</sup>. De esta manera es incluso posible pre-  
15 parar mezclas pegajosas a partir de polímeros que no exhi-  
ban pegajosidad alguna individualmente.

Es una ventaja muy sorprendente que con el empleo  
de la presente invención pueden conferirse valores de pega-  
josidad satisfactorios a los copolímeros de etileno con  
20 una temperatura máxima de mayor de +11° C.

Aun cuando es necesario llevar a cabo uno de los  
procedimientos de iluminación de acuerdo con la Solicitud  
de Patente Española Nº 431.353 con objeto de alcanzar valo-  
res de pegajosidad muy altos, el procedimiento de acuerdo  
25 con la presente invención puede ser suficiente en varios  
casos. Este procedimiento presenta la ventaja de ser mucho  
más sencillo de realizar. No se necesitará un aparato de  
iluminación costoso.

Este procedimiento ensanchará también la gama de  
30 polímeros que pueden utilizarse en las mezclas pegajosas.

1 No existe demanda alguna en cuanto a la insaturación espe-  
cífica en los copolímeros de etileno.

5 Es particularmente sorprendente que estas mezclas  
que tienen propiedades mecánicas definidas en lo que respec-  
ta al alargamiento de rotura y la resistencia a la tracción,  
pueden hacerse pegajosas sin que sea necesario exposición  
alguna a la luz.

10 Esto implica la consecuencia de que no haya nece-  
sidad alguna de utilizar intensidades de luz superiores a  
200  $\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}$  o, preferiblemente, superiores a 30  $\mu\text{W}/\text{cm}^2/$   
nm. El procedimiento de la presente invención puede llevarse  
a cabo incluso con iluminaciones ambiente normales, esto  
es, a intensidades luminosas menores que 2  $\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}$ .

15 Los copolímeros de etileno que pueden utilizarse  
de acuerdo con la invención se pueden preparar generalmente  
por interpolimerización de una mezcla de etileno, al menos  
otro alfa-olefeno, y, si se desea, uno o más polienos en  
solución en un disolvente orgánico que puede no contener  
un halógeno, o en suspensión, por medio de un catalizador  
de coordinación.

20 El catalizador de coordinación utilizado puede  
ser un catalizador formado por combinación de al menos un  
compuesto de un metal de los sub-grupos 4 a 6 u 8 de la  
Tabla Periódica de Mendelejeff, con inclusión de torio y  
uranio, el denominado componente de metal pesado, con un  
25 metal, aleación, hidruro metálico o compuesto metálico de  
un metal de los grupos 1 a 3 o del grupo principal 4<sup>o</sup> de la  
misma Tabla Periódica, el denominado componente de aluminio,  
si se desea en presencia de otras sustancias, tales como  
pequeñas cantidades de compuestos que posean pares de elec-

30

1 tronos libres, por ejemplo, agua, alcohol, oxígeno, o bases  
de Lewis, o pequeñas cantidades de compuestos orgánicos poli-  
halogenados. Se hace uso preferiblemente de un sistema  
catalítico que se ha formado por combinación de compuestos  
5 de vanadio y/o titanio que son solubles en el vehículo, por  
ejemplo, oxitricloruro de vanadio y/o tetracloruro de vanadio  
y/o tetracloruro de titanio y/o titanato de tetraalcoholo,  
con uno o más compuestos de aluminio, preferiblemente  
orgánicos, tales como aluminio-trialcoholes, halogenuro de  
10 dialcohol-aluminio y/o halogenuro de monóalcohol-aluminio,  
o monohidruro de dialcohol-aluminio. Preferiblemente se  
hace uso de aquellos compuestos de aluminio-alcoholo que  
tienen un grupo alcoholo con 2 a 8, y más en particular 2  
a 5, átomos de carbono.

15 Se obtienen resultados muy satisfactorios con la  
combinación de oxitricloruro de vanadio y halogenuros de  
alcohol-aluminio.

La relación entre el componente de aluminio y  
el componente de metal pesado puede variar dentro de límites  
20 amplios, por ejemplo, entre 2 : 1 y 500 : 1 y, preferi-  
blemente, entre 3 : 1 y 25 : 1. Si el procedimiento se efectúa  
de manera continua, los componentes del catalizador se  
pueden añadir directamente a la zona de polimerización en  
solución en un vehículo.

25 Los copolímeros de etileno que pueden utilizarse  
de acuerdo con la invención están constituidos por etileno,  
al menos otro alfa-alqueno, y, si se desea, uno o más polie-  
nos. El otro alfa-alqueno a utilizar en el copolímero de  
etileno puede ser cualquier alfa-alqueno copolimerizable,  
30 pero preferiblemente aquellos alfa-alquenos que tienen de

1 3 a 18 átomos de carbono por molécula y, más en particular,  
de 3 a 4 átomos de carbono por molécula. Algunos ejemplos de  
alfa-alquenos adecuados son buteno, 4-metil-penteno-1, hexe-  
no, hepteno, y especialmente, propileno. Pueden incorporar-  
5 se también mezclas de alfa-alquenos en los copolímeros de  
etileno que se pueden utilizar de acuerdo con la invención,  
por ejemplo, propileno y buteno. El contenido de etileno de  
los copolímeros adecuados está comprendido entre 60 y 80%  
en peso. Los copolímeros de etileno con los valores máximos  
10 de pegajosidad se encontrarán usualmente para un contenido  
de etileno inferior a 75% en peso.

Los copolímeros de etileno pueden contener, además,  
uno o más polienos. Estos polienos pueden estar presentes en  
cantidades de hasta 20% en peso, preferiblemente en cantida-  
15 des inferiores al 10% en peso.

Se utiliza al menos 2% en peso, preferiblemente al  
menos 4% en peso de polieno, con vistas a las propiedades  
mecánicas de las mezclas vulcanizadas. Ejemplos de polienos  
adecuados son dicitopentadieno, metilen-norborneno, etili-  
20 den-norborneno, propenil-norborneno, y 1,4-hexadieno.

La reacción de copolimerización se lleva a cabo  
usualmente a una temperatura comprendida entre -40 y 120°C,  
preferiblemente, entre -20 y 80°C. La presión será normal-  
mente de 1 a 50 atmósferas, pero pueden utilizarse también  
25 presiones más altas o más bajas. El procedimiento se efectúa  
preferiblemente de manera continua.

El vehículo utilizado puede ser cualquier líquido  
que sea inerte frente al catalizador utilizado, el cual, pre-  
feriblemente, contiene de 4 a 18 átomos de carbono por molé-  
30 cula. Algunos ejemplos de hidrocarburos adecuados son hidro-

1 carburos alifáticos y cicloalifáticos, tales como butano,  
pentano, ciclohexano, hexano, heptano, o fracciones de pe-  
tróleo, hidrocarburos aromáticos, tales como por ejemplo,  
tolueno y benceno, así como hidrocarburos orgánicos haloge-  
5 nados, tales como, por ejemplo, tetracloroetileno.

El procedimiento puede llevarse a cabo satisfac-  
toriamente a temperatura y presión tales que uno o más de  
los monómeros utilizados, particularmente el alfa-alqueno,  
tal como propileno, sea líquido y esté presente en cantida-  
10 des tales que actúe como un vehículo. En tal caso no será  
necesario ningún otro vehículo.

El peso molecular de los copolímeros de etileno  
a utilizar en el procedimiento de acuerdo con la invención  
puede verse influido generalmente por reguladores de cade-  
15 na, tales como, por ejemplo, acetileno, hidrógeno, butadie-  
no-1,2, zinc-alcoholes, y halogenuros de alcohol. Con pre-  
ferencia, se utiliza hidrógeno como regulador de cadena. Los  
pesos moleculares de los copolímeros de etileno semejantes  
al caucho están comprendidos usualmente entre  $5 \cdot 10^4$  y  $5 \cdot$   
20  $10^6$ . El peso molecular denota aquí el peso molecular medio  
ponderal tal como se determina por la técnica de dispersión  
de la luz después de la separación de cualquier gel que pue-  
da estar presente. Se alcanzan los valores de pegajosidad  
óptimos si el peso molecular está comprendido entre  $5 \cdot 10^5$  y  
25  $10^6$ .

Los polímeros semejantes al caucho constituidos  
por dienos conjugados deben seleccionarse del grupo consti-  
tuido por copolímero estireno-butadieno, polibutadieno, y  
poliisopreno.

30 Los copolímeros estireno-butadieno se pueden pre-

1 parar tanto por polimerización en emulsión como por polime-  
rización en solución. Estos copolímeros contienen de 5 a  
30% en peso de estireno. Pueden utilizarse tanto copolíme-  
ros al azar como copolímeros en bloque en las mezclas de  
5 acuerdo con la presente invención. Los procedimientos para  
la preparación de estos copolímeros son bien conocidos en  
la técnica.

El polibutadieno puede prepararse en polimeriza-  
ción en solución por medio de catalizadores Ziegler o cata-  
10 lizadores de organolitio. Estos polibutadienos tienen un  
contenido en componente cis de al menos 30%.

El poliisopreno se puede preparar también por me-  
dio de catalizadores Ziegler o de organolitio. Estos poliiso-  
prenos tienen un contenido cis de al menos 90%.

15 Estos polímeros han de tener un peso molecular su-  
ficientemente alto, que se expresa usualmente por medio de  
la viscosidad Mooney. Esta viscosidad Mooney (ML(1 + 4) 125<sup>g</sup>)  
es preferiblemente mayor que 30, en particular mayor que 35.

Las mezclas no vulcanizadas de polímeros semejan-  
20 tes al caucho y aditivos, en caso de existir éstos, han de  
tener una resistencia a la tracción comprendida entre 1,3  
y 50 kg/cm<sup>2</sup>, preferiblemente entre 1,4 y 15 kg/cm<sup>2</sup>.

Con objeto de preparar mezclas que tengan estos  
valores de resistencia a la tracción, los productos de par-  
tida tienen que ser copolímeros de etileno que tengan cier-  
ta resistencia a la tracción en el estado sin vulcanizar,  
25 la cual se denomina también "resistencia en crudo". Esta re-  
sistencia en crudo no debe ser demasiado alta, en parte a  
causa de las exigencias concernientes al alargamiento a la  
rotura. Se obtienen valores de pegajosidad útiles para resis-  
30

1 tencias a la tracción comprendidas entre 10 y 100 kg/cm<sup>2</sup>.

La resistencia a la tracción se reducirá generalmente por mezcla del copolímero de etileno semejante al caucho con un polímero semejante al caucho constituido por un  
5 dieno conjugado del grupo que comprende copolímeros estireno-butadieno, polibutadieno, y poliisopreno. La resistencia a la tracción puede ajustarse adicionalmente al nivel requerido por el uso de cargas, tales como negro de humo y aceite. Algunos experimentos simples permitirán al experto  
10 determinar qué cantidades de cargas se pueden añadir, en tanto que la mezcla satisface todavía las demandas concernientes a la resistencia a la tracción.

También la temperatura de elaboración puede jugar con frecuencia un papel en las resistencias a la tracción  
15 a obtener. La elaboración a temperaturas mayores que 100°C puede rebajar la resistencia a la tracción.

Cuando se utilizan estos aditivos, debe tenerse en cuenta también que el alargamiento a la rotura tiene que mantenerse superior al 800%, preferiblemente superior al  
20 1700%, lo cual se expondrá más adelante.

La resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura se determinan de acuerdo con NEN 5602 (método del anillo) a una velocidad de 10 cm/min y a una temperatura de  
25 23°C. El espesor de los anillos de ensayo era 2 mm.

Las mezclas de polímeros semejantes al caucho y cualesquiera cargas que se utilicen en el procedimiento de acuerdo con la invención, han de tener un alargamiento a la rotura de al menos 800%, preferiblemente de al menos 1700%.

Para preparar estas mezclas, los copolímeros de etileno de partida (en el estado sin mezclar) han de tener  
30

1 un alargamiento a la rotura mayor que 800%, en particular mayor que 1700%.

5 Pueden prepararse copolímeros de etileno que tienen estos altos valores de alargamiento a la rotura por métodos bien conocidos en la técnica, los cuales se mencionan en otro lugar de la solicitud. En esta preparación, debe comprobarse que el contenido de etileno en el copolímero sea suficientemente alto, esto es, mayor que 60% en peso.

10 Si el copolímero preparado que contiene, por ejemplo, 66% en moles de etileno, tiene un alargamiento a la rotura demasiado bajo, este alargamiento a la rotura puede elevarse al valor deseado por incorporación de más etileno en el copolímero.

15 Generalmente no es posible utilizar un copolímero que tenga un contenido de etileno mayor de 80% en peso, dado que el alargamiento a la rotura decrece acusadamente para contenidos altos de etileno, incluso por debajo de 80%.

20 Como el alargamiento a la rotura de las mezclas de polímeros semejantes al caucho y cargas decrece usualmente con el contenido creciente de carga, ha de tenerse precaución para no incorporar demasiada carga en la mezcla. No obstante, existen mezclas de polímeros que retienen un alto valor de alargamiento a la rotura incluso para cantidades considerables de carga. En general, estas mezclas contendrán copolímeros de etileno con contenidos elevados de etileno. Si se utilizan estos copolímeros, puede suceder incluso que la adición de una cantidad pequeña de carga aumentará el alargamiento a la rotura de la mezcla.

30 Puede suceder también que, cuando se utilicen copolímeros de etileno con contenidos altos de etileno, el

1 alargamiento a la rotura disminuya fuertemente después de  
haberse incorporado las cargas, si aquéllos se elaboran a  
temperaturas inferiores, por ejemplo, menores que 100°C. Sin  
embargo, esta disminución acusada puede evitarse por una  
5 elevación de la temperatura de elaboración.

Estas instrucciones permitirán al experto deter-  
minar, por medio de algunos experimentos sencillos, qué  
mezclas son adecuadas para uso de acuerdo con la presente  
invención.

10 Las mezclas de acuerdo con la invención contienen  
preferiblemente una o más resinas que confieren pegajosidad,  
los denominados agentes que confieren pegajosidad. El agen-  
te que confiere pegajosidad utilizado en las mezclas de  
acuerdo con la invención puede ser cualquier compuesto que,  
15 cuando se añade a las mezclas de polímeros semejantes al  
caucho, eleve su pegajosidad. Compuestos muy adecuados son  
resinas orgánicas cíclicas que contienen como mínimo un gru-  
po funcional polar y que tienen un peso molecular de al me-  
nos 200. Ejemplos de estas resinas son resinas isoprenoides  
20 resinas terpenoides, resinas fenol-aldehído, resinas fenol-  
-acetileno o resinas fenólicas alcoholadas.

Algunos ejemplos de agentes adecuados que confie-  
ren pegajosidad son terpenos, derivados de ácido abiético,  
ácido pimérico, productos de reacción Diels-Alder de isopre-  
no con piperileno, butadieno, dicitlopentadieno, o mezclas.  
25 Puede hacerse uso aprovechable de resinas fenólicas alcohili-  
ladas, por ejemplo, las resinas conocidas por los nombres  
comerciales de "Amberol S T 140 F", "Durez 19900", y "Resin  
7521".

30 Los agentes que confieren pegajosidad mencionados

1 en último lugar, a los que se da la preferencia máxima en  
el procedimiento de la presente invención, pertenecen al gru-  
po de los productos de condensación de formaldehído y alco-  
hil-fenol con un peso molecular comprendido entre 200 y 3000,  
5 en particular entre 300 y 2000, en los cuales el grupo al-  
cohilo contiene de 1 a 30, en particular de 8 a 12, átomos  
de carbono. Preferiblemente, este grupo alcohilo está inten-  
samente ramificado, y contiene preferiblemente 8 átomos de  
carbono. Ejemplos de grupos alcohilo adecuados son:

10 1,1,3,3-tetrametil-butilo, 1,3,5-trimetil-hexilo, y 1,3,5,7-  
-tetrametil-octilo. Pueden utilizarse también modificaciones  
de estas resinas, por ejemplo, los productos de condensa-  
ción de alcohol-fenol con  $\text{SCl}_2$  ó  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Pueden emplearse  
también mezclas de agentes que confieren pegajosidad.

15 El agente que confiere pegajosidad se puede uti-  
lizar en las mezclas de acuerdo con la invención en canti-  
dades comprendidas entre 1 y 25% en peso, calculadas con  
respecto a la mezcla de polímero, aunque se hace uso prefe-  
riblemente sólo de cantidades pequeñas comparadas con la  
20 práctica presente, por ejemplo, 2 a 10% en peso.

Las composiciones de acuerdo con la invención pue-  
den contener también uno o más agentes de vulcanización.  
Los agentes de vulcanización utilizados en la composición  
de acuerdo con la invención pueden ser los agentes de vul-  
25 canización convencionales, tales como, por ejemplo, azufre  
y peróxidos. La cantidad de agente de vulcanización a incor-  
porar en las composiciones de acuerdo con la invención pue-  
de variar dentro de amplios límites. Por regla general se  
hace uso de cantidades comprendidas entre 0,5 y 5% en peso,  
30 calculadas con respecto a la cantidad de polímeros semejan-

1 tes al caucho incorporados en la composición; preferiblemen  
te se hace uso de cantidades comprendidas entre 0,5 y 2% en  
peso. Las mezclas de acuerdo con la invención pueden conte-  
ner, además de agentes de vulcanización, uno o más acelera-  
5 dores de la vulcanización, tales como dietil carbamato de  
zinc, disulfuro de tetrametil-tiouram, 2-mercaptobenzotiazol,  
y activadores, tales como dietilenglicol. Los polímeros se-  
mejantes al caucho pueden vulcanizarse, por lo demás, de la  
manera usual.

10 Las mezclas de acuerdo con la invención pueden  
contener además las cargas y pigmentos usuales. Algunos  
ejemplos de cargas y pigmentos útiles son negro de humo, sí-  
lice finamente dividida, creta precipitada, silicsto de alu-  
minio precipitado, silicato de magnesio, dióxido de titanio,  
15 y caolín. Por regla general, estas sustancias se añaden en  
cantidades que van desde 10 a 500, más en particular desde  
25 a 250% en peso, calculadas respecto a las cantidades de  
polímeros semejantes al caucho incorporadas en las composi-  
ciones.

20 Las mezclas de acuerdo con la invención pueden  
contener también aceites. Estos aceites pueden ser nefténi-  
cos, parafínicos y aromáticos por su naturaleza.

Como regla, los aceites se incorporan en las mez-  
clas de acuerdo con la invención en cantidades comprendidas  
entre 5 y 200% en peso, calculadas respecto a la cantidad  
25 de polímero semejante al caucho incorporada en la composi-  
ción, pero, preferiblemente, en cantidades comprendidas en-  
tre 10 y 100% en peso.

30 Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar  
la invención, sin limitarla en modo alguno.

1

EjemplosEjemplo I

Se preparó una mezcla de un copolímero constituido por etileno, propileno, y etiliden-norborneno (EPDM) y un copolímero estireno-butadieno (SBR 1500).

5

Por cada 100 dl de polímero, se añadieron a esta mezcla las sustancias siguientes:

5 partes de óxido de zinc

1 parte de ácido esteárico

10 50 partes de negro FEF

40 partes de aceite aromático

2 partes de dibutil-ditiocarbamato de zinc

0,5 partes de 2-mercaptobenzotiazol

0,5 partes de disulfuro de tetrametil-tiourem

15 1,5 partes de azufre, y

5 partes de resinas que confiere pegajosidad, formada por policondensación de alcohol-fenol-formaldehido (Amberol S F 140 F).

Se determinaron la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura, tanto sobre la mezcla como sobre la mezcla a la que se habían incorporado los aditivos. La mezcla con aditivos se ensayó también en lo referente a pegajosidad, la cual se determinó por medio de un medidor de pegajosidad diseñado por DSM y descrito en la Publicación SCF N° 235 "News on EPDM and general information of rubber technology". El método descrito en este artículo se puede resumir como sigue.

25

30

Se preparan tiras de una cierta forma por medio de un pequeño extrusor de pistón con un cilindro calentado eléctricamente (100°C).

1 Estas tiras se cubren cuidadosamente con hoja del-  
gada de aluminio, a fin de que no pueda actuar sobre ellas  
luz alguna. Después de ello se enrolla la tira sobre un ro-  
dillo provisto previamente de cinta adhesiva con la cara  
5 pegajosa vuelta hacia fuera. Después de ello se aplica un  
segundo arrollamiento alrededor y se presiona sobre el pri-  
mer arrollamiento. A este fin, el rodillo con las tiras en-  
rolladas se hace girar con una velocidad circunferencial  
constante de aproximadamente 170 mm/minuto, y las tiras se  
10 presionan una sobre otra ejerciendo para ello una carga  
constante de 750 gramos por medio de un rodillo que gira li-  
bremente durante una revolución completa del rodillo que  
contiene las tiras.

Después que las tiras se han presionado una vez  
15 sobre la circunferencia total del primer rodillo, se retira  
el rodillo de presión. Ahora, el segundo arrollamiento está  
retenido sólo por pegajosidad. La anchura de la superficie  
de contacto entre el primer arrollamiento y el segundo as-  
ciende a 2,5 mm. Después que el segundo arrollamiento ha  
20 sido aplicado y presionado a fondo, el extremo del segundo  
arrollamiento se fija a un banco de tracción, y se mide la  
fuerza requerida para despegar la segunda tira de caucho  
de la primera a la temperatura ambiente. A fin de evitar el  
alargamiento de la segunda tira de caucho sin vulcanizar que  
25 está fijada al banco de tracción, el segundo arrollamiento  
y la parte unida al mismo están provistos con cinta adhesi-  
va. La cara pegajosa de la cinta está dirigida hacia la  
superficie de caucho.

La velocidad de desenrollado se ajusta a 1 cm/mi-  
30 nuto. La longitud de desenrollado sobre la cual se mide la

1 pegajosidad es aproximadamente 125 mm.

El resultado de las determinaciones se da en la Tabla I a continuación.

5 Tabla I

Mezcla		I	II	III	IV
EPDM*		100	50	40	0
SBR 1500		0	50	60	100
mezcla de polímeros:	resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	27,5	>11	7	1,9
	alargamiento a la rotura, %	2350	>2365	2160	390
composi- ción:	resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	>2,2	>2,4	>2,7	1,2
	alargamiento a la rotura, %	>2365	>2365	>2365	260
Indice de pegajosidad, g/5 mm		400	3700	2200	300

25 \*El EPDM utilizado (Mooney ML(1 + 4) 125<sup>o</sup> 59) estaba constituido por 62 % en peso de etileno, 28 % en peso de propileno, y 10 % en peso de etiliden-norborneno.

Ejemplo II

30 Se preparó una mezcla de poliisopreno (Natsyn 2200) con un contenido en isómero cis-1,4 de 96 % (PIF) y un EPDM con un valor Mooney ML(1 + 4) 125<sup>o</sup> C de 54, un con-

1 tenido de etileno de 67 % en peso, un contenido de propileno de 28 % en peso, y un contenido en etiliden-norborneno de 5 % en peso, que tenía una temperatura máxima asc de +12° C.

5 La mezcla se sometió a las mismas determinaciones que en el Ejemplo I, después de mezclarla con aditivos por el mismo procedimiento.

Los resultados de estas determinaciones se mencionan en la Tabla II.

10 Tabla II

Mezcla		I	II	III	IV	V
EFDM		100	90	40	30	0
15 FIP		0	10	60	70	100
mezcla de polímeros:	resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	54	50,5	7,6	2,6	1,6
	alargamiento a la rotura, %	980	980	840	940	200
20 composi- ción:	resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	36	51	3,9	1,5	0,6
	alargamiento a la rotura, %	1950	1720	1780	1420	90
25	Indice de pegajosidad, g/5 mm	300	80	1400	2100	440

Ejemplo III

Se mezcló un EPDM del tipo descrito en el Ejemplo I con un poliisopreno del tipo descrito en el Ejemplo II.

La mezcla se enriqueció con cargas y aditivos por el procedimiento del Ejemplo I.

Los resultados de las diversas medidas se mencionan en la Tabla III.

Tabla III

Mezcla	I	II	III	IV	
EPDM	100	40	30	0	
PIP	0	60	70	100	
mezcla de polímeros:	resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	27,5	>4,1	1,8	1,6
	alargamiento a la rotura, %	2350	>2365	2120	200
composición:	resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	>2,2	>1,4	>0,9	0,6
	alargamiento a la rotura, %	>2365	>2365	>2365	90
Indice de pegajosidad, g/5 mm	400	2800	1300	440	

1

## REIVINDICACIONES

5

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:

10

1ª.- Un procedimiento para la preparación de una mezcla cauchoide pegajosa, basada en un copolímero semejante al caucho de etileno, al menos otro alfa-alqueno, y si se desea, uno o más polienos, caracterizado por el hecho de que se prepara una mezcla que se compone de: I) 20 a 75 partes de un copolímero semejante al caucho que contiene 60 a 80 % en peso de etileno, 20 a 40 % en peso de otro alfa-alqueno, y 0 a 20 % en peso de uno o más polienos y que tiene, en el estado sin vulcanizar, un alargamiento de rotura mayor que 800 % y una resistencia a la tracción comprendida entre 10 y 100 kg/cm<sup>2</sup>; II) 80 a 25 partes de uno o más polímeros semejantes al caucho compuestos de un dieno conjugado seleccionado del grupo de copolímeros estireno-butadieno, polibutadieno y poliisopreno; III) una resina que confiere pegajosidad y, opcionalmente, cargas y aditivos convencionales; teniendo dicha mezcla un alargamiento a la rotura de al menos 800 % y una resistencia a la tracción comprendida entre 1,3 y 50 kg/cm<sup>2</sup>.

15

20

25

30

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la mezcla tiene

1 un alargamiento a la rotura de al menos 1700 % y una resistencia a la tracción comprendida entre 1,4 y 15 kg/cm<sup>2</sup>.

3<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que se  
5 incorpora una resina que confiere pegajosidad en la mezcla.

4<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que la resina que confiere pegajosidad utilizada es un compuesto preparado a base de alcohol-fenol y formaldehído y que tiene un peso  
10 molecular comprendido entre 200 y 3000, en el que el grupo alcohilo contiene de 8 a 12 átomos de carbono.

5<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que la viscosidad Mooney de los polímeros semejantes al caucho es como mínimo 30.  
15

6<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de una mezcla cauchoide pegajosa.

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

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

Madrid, 05. MAY 1976

P. A.

25 Alberto de  
Por Poder.