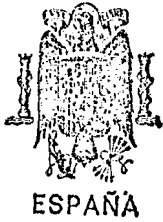


MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	456.406		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			1.3.77		

P.- 65.188

PATENTE DE INVENCION

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
	51				
	NUMERO				
	663.453		3.3.76		EE.UU.

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

54	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION SUSCEPTIBLE DE SER TRATADA COMO UN TERMOPLASTICO Y UN ELASTOMERO"	

71	SOLICITANTE (S)
MONSANTO COMPANY	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, Estados Unidos de América	

72	INVENTOR (ES)
Aubert Yaucher Coran y Raman Purushottandas Patel	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ	

1 La presente invención se refiere a composiciones termoplásticas, y más en particular a composiciones elastó-
2 meras termoplásticas que comprenden mezclas de resina de poli-
3 amida y caucho reticulado.

5 FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

6 Los termoplásticos son composiciones que se pueden
7 moldear o a los que se puede dar forma de otra manera, y vol-
8 ver a tratar, a temperaturas por encima de su punto de fu-
9 sión o reblandecimiento. Los elastómeros termoplásticos (elas-
10 toplásticos) son materiales que presentan propiedades tanto
11 termoplásticas como elastómeras, es decir, los materiales se
12 tratan como termoplásticos, pero tienen propiedades físicas
13 semejantes a los elastómeros. Se pueden formar artículos con
14 forma a partir de elastómeros termoplásticos por extrusión,
15 moldeo por inyección o moldeo por compresión, sin la larga
16 etapa de curado requerida para los vulcanizados usuales. La
17 eliminación del tiempo requerido para efectuar la vulcani-
18 zación proporciona significativas ventajas de manufactura.
19 Además, los elastómeros termoplásticos se pueden volver a
20 tratar sin necesidad de operaciones de recuperación, y ade-
21 más muchos termoplásticos se pueden soldar térmicamente.

22 Se conocen composiciones termoplásticas moldeables
23 de nylon y caucho curado que contienen altas proporciones de
24 nylon, preparadas a partir de material de desecho de hilos
25 de neumáticos, pero tales composiciones son materiales rí-
26 gidos no elastómeros, de gran rigidez y poco alargamiento
27 (Elgin, patente de los EE.UU. 3.468.794). Se conocen compo-
28 siciones termoplásticas moldeables de nylon y caucho curado,
29 que contienen altas proporciones de caucho, las cuales com-
30

1 posiciones se curan en un molde (patentes británicas 866.479
y 1.190.049 y patente francesa 1.592.857). La presente inven-
ción se refiere a composiciones elastómeras termoplásticas
moldeables de resina de poliamida y caucho reticulado.

5 RESUMEN DE LA INVENCION

Las composiciones elastoplásticas según la presen-
te invención son composiciones que comprenden mezclas de (a)
resina de poliamida termoplástica en cantidad suficiente para
10 comunicar carácter termoplástico hasta 50 por ciento en peso
de la composición, (b) caucho reticulado en magnitud tal que
el contenido de gel en el caucho sea al menos aproximadamen-
te 80 por ciento, siendo el caucho un homopolímero de 1,3-
-butadieno, un copolímero de 1,3-butadieno copolimerizado con
15 estireno, vinyl-piridina, acrilonitrilo o metacrilonitrilo,
o mezclas de ellos, en cantidad suficiente para comunicar elas-
ticidad tipo caucho hasta el 80 por ciento en peso de la com-
posición, y (c), opcionalmente, plastificante de resina de
poliamida, en cantidad que no exceda del peso de resina, don-
20 de el peso total del caucho y plastificante no excede de 80
por ciento en peso de la composición, las cuales composicio-
nes se pueden tratar como termoplásticos y son elastómeras.
Composiciones preferidas de la invención comprenden mezclas
en las que la cantidad de caucho excede de la cantidad de
25 resina de poliamida, particularmente mezclas de (a) aproxi-
madamente 20-50 partes en peso de resina de poliamida ter-
moplástica, y (b) aproximadamente 80-50 partes en peso de
caucho. Composiciones más preferidas comprenden mezclas de
aproximadamente 20-45 por ciento en peso de la resina y apro-
30 ximadamente 80-55 por ciento en peso del caucho. Las compo-

1 siciones son elastómeras y se pueden tratar como termoplás-
ticos, aunque el caucho esté reticulado hasta el punto de
que sea insoluble en el 81 por ciento en los disolventes or-
gánicos usuales del caucho sin vulcanizar, y conservan el ca-
5 rácter termoplástico aunque el caucho esté reticulado en tal
medida que el caucho sea esencialmente insoluble por comple-
to. Las proporciones relativas indicadas de resina de polia-
mida y caucho son necesarias para proporcionar el caucho su-
ficiente para dar composiciones elastómeras, y proporcionar
10 la resina suficiente para dar carácter termoplástico. Cuan-
do la cantidad de caucho excede de aproximadamente 80 partes
en peso por 100 partes en peso total de resina y caucho, hay
insuficiente resina presente para proporcionar carácter ter-
moplástico. Cuando la cantidad de caucho, en ausencia de
15 plastificante de resina de poliamida, cae por debajo de apro-
ximadamente 50 partes en peso por 100 partes en peso total
de resina y caucho, o cuando la cantidad de resina excede
del 50 por ciento en peso de la composición, se obtienen
composiciones rígidas, duras, que tienen una resistencia
20 reducida. Las mezclas de la invención se visualizan como si
comprendieran partículas microscópicas de caucho reticulado
dispersadas por toda una matriz continua de resina. Las com-
posiciones especialmente preferidas de la invención, que com-
prenden caucho nitrilo reticulado, se caracterizan por una
25 resistencia, según se representa por RT^2/E , donde RT es la
resistencia a la tracción y E es el módulo de Young, de al
menos 50% más que la de una composición similar que no con-
tenga plastificante de resina, pero en la que el peso de re-
sina exceda del peso de caucho.

30. Como se ha indicado, los elastómeros termoplásti-

1 cos de la invención son composiciones elastómeras en las que
la porción de caucho de la mezcla está reticulada hasta un
2 contenido de gel de 80% o más, o una densidad de reticula-
3 ción de 3×10^{-5} o más moles por mililitro de caucho. El mé-
4 todo apropiado para evaluar la densidad de reticulación de-
5 pende de los ingredientes concretos presentes en las mezclas.
6 Las propiedades de las composiciones se pueden mejorar reti-
7 culando más el caucho hasta que esté curado sustancialmente
8 del todo, estado de curado que usualmente está indicado por
9 un contenido de gel de 96% o más. Sin embargo, en relación
10 con esto, una gelificación esencialmente completa, de por
11 ejemplo 96% o más, no siempre es criterio necesario para un
12 producto totalmente curado, debido a diferencias de peso mo-
13 lecular, distribución de peso molecular y otras variables,
14 entre cauchos de dieno, que influyen sobre la determinación
15 de gel. La determinación de la densidad de reticulación del
16 caucho es un medio alternativo para determinar el estado de
17 curado de los vulcanizados, pero se ha de determinar inderec-
18 tamente, debido a que la presencia de la resina interfiere
19 con la determinación. Por tanto, el mismo caucho que está
20 presente en la mezcla se trata bajo condiciones, respecto a
21 tiempo, temperatura y cantidad de agente de curado, que ten-
22 gan como resultado un producto totalmente curado según se de-
23 muestra por su densidad de reticulación, y se asigna tal den-
24 sidad de reticulación a la mezcla tratada de forma similar.
25 En general, una densidad de reticulación de aproximadamente
26 7×10^{-5} o más moles (número de reticulaciones dividido por
27 el número de Avogadro) por mililitro de caucho es representa-
28 tiva de los valores para un caucho nitrilo totalmente curado;
29 sin embargo, este valor puede ser tan bajo como aproximadamen
30

1 te 5×10^{-5} , especialmente para caucho de polibutadieno o
caucho de polibutadieno-estireno. Un efecto del curado de
la composición es la muy sustancial mejora de propiedades
de tracción, mejora que se relaciona directamente con sus
5 usos prácticos. Sorprendentemente, tales composiciones elas-
tómeras de gran resistencia son aún termoplásticas, en con-
traste con los elastómeros termoendurecidos.

Los cauchos vulcanizables, aunque termoplásticos
en estado sin vulcanizar, se clasifican normalmente como
10 termoendurecidos debido a que experimentan el procedimiento
de termoendurecimiento hasta un estado que no admite trata-
miento. Los productos de la presente invención, aunque admi-
ten tratamiento, se preparan a partir de mezclas de caucho
y resina que se tratan bajo condiciones de tiempo y tempe-
15 ratura para reticular el caucho, o se tratan con agentes
de curado en cantidades y bajo condiciones de tiempo y tem-
peratura de las que se sabe que dan productos curados por
curados estáticos del caucho en moldes, y, desde luego, el
caucho ha experimentado una gelificación en la magnitud ca-
20 racterística del caucho sometido a un tratamiento similar
solo. El termoendurecimiento se evita en las composiciones
de la invención masticando y curando simultáneamente las
mezclas. Así, las composiciones termoplásticas de la inven-
ción se preparan preferiblemente mezclando una mezcla de
25 caucho, resina de poliamida, y agentes de curado cuando se
requieran, masticando luego la mezcla a una temperatura su-
ficiente para efectuar la formación de reticulación, usando
equipo de masticación usual, por ejemplo el mezclador Ban-
bury, mezclador Brabender, o ciertos extrusores de mezcla.
30 La resina y el caucho se mezclan a una temperatura suficien-

1 te para ablandar la resina de poliamida, o más comúnmente
a una temperatura por encima de su punto de fusión, si la
resina es cristalina a las temperaturas ordinarias. Tras
5 haber mezclado íntimamente la resina y el caucho, se añade
agente de curado si se necesita. El calentamiento y la
masticación a las temperaturas de vulcanización son general-
mente adecuados para completar la formación de reticu-
lación en unos pocos minutos o menos, pero si se desean
10 tiempos más cortos se pueden usar temperaturas más altas.
Un intervalo adecuado de temperaturas para la formación de
reticulación es de aproximadamente la temperatura de fusión
de la resina de poliamida a la temperatura de descomposición
del caucho, intervalo que comúnmente es de aproximadamente
15 150°C a 270°C, variando algo la temperatura máxima dependien-
do del tipo de caucho, presencia de antidegradantes y tiem-
po de mezcla. Típicamente, el intervalo es de aproximadamen-
te 160°C a 250°C. Un intervalo preferido de temperaturas es
de aproximadamente 180°C a aproximadamente 230°C. Para ob-
tener composiciones termoplásticas es importante que la mez-
20 cla continúe sin interrupción hasta que tenga lugar la reti-
culación. Si se permite una reticulación apreciable tras ha-
ber dejado de mezclar se puede obtener una composición ter-
moendurecida que no admite tratamiento. Unos pocos experimen-
tos simples, dentro de la habilidad de la técnica, utilizando
25 cauchos y sistemas de curado disponibles, bastarán para
determinar su aplicabilidad para la preparación de los pro-
ductos mejorados de la presente invención.

Para preparar las composiciones de la invención se
pueden utilizar métodos distintos de la vulcanización diná-
mica de mezclas de caucho/resina. Por ejemplo, el caucho se
30

1 puede vulcanizar totalmente en ausencia de la resina, ya sea
dinámica o estáticamente, pulverizar y mezclar con la resi-
na a una temperatura por encima del punto de fusión o reblandecimiento de la resina. Con tal de que las partículas de
5 caucho reticulado sean pequeñas, y estén bien dispersadas y
en concentración apropiada, las composiciones dentro de la
invención se obtienen fácilmente mezclando caucho reticu-
lado y resina. Por tanto, el término "mezcla" significa aquí
una mezcla que comprende pequeñas partículas, bien dispersa-
10 das, de caucho reticulado. Una mezcla que esté fuera de la
invención debido a que contiene partículas de caucho mal dis-
persadas o demasiado grandes, se puede desmenuzar por molien-
da en frío (para reducir el tamaño de partículas a menos de
aproximadamente 50 μ), preferiblemente hasta menos de 20 μ
15 y más preferiblemente hasta menos de 5 μ . Tras desmenuzamiento
o pulverización suficientes, se obtiene una composición
de la invención. Frecuentemente, el caso de mala dispersión
o partículas de caucho demasiado grandes es visiblemente
obvio a simple vista, y observable en una hoja moldeada. Es-
20 to es especialmente cierto en ausencia de pigmentos y car-
gas. En tal caso, la pulverización y nuevo moldeo dan una
hoja en la que los agregados de partículas de caucho o par-
tículas grandes no son obvios o son mucho menos obvios a
simple vista, y las propiedades mecánicas se mejoran mucho.

25 Todas las composiciones de la invención admiten trata-
miento en un mezclador interno, a productos que por trans-
ferencia a los rodillos rotativos de un molino de caucho, a
temperaturas por encima de los puntos de reblandecimiento o
cristalización de las fases de resina, forman hojas continuas.
30 Las hojas se pueden volver a tratar en el mezclador interno

1 tras alcanzar temperaturas por encima de los puntos de re-
blandecimiento o fusión de las fases de resina. El material
se vuelve a transformar al estado plástico (estado fundido
5 de la fase de resina), pero al pasar el producto fundido
por los rodillos del molino de caucho se forma de nuevo una
hoja continua. Además, una hoja de composición termoplástica
de la presente invención puede ser cortada en trozos y mol-
deada por compresión, dando una sola hoja lisa con completa
10 trabazón o fusión entre los trozos. En el anterior sentido
es en el que se ha de entender aquí "termoplástico". Además,
las composiciones elastoplásticas de la invención admiten
más tratamiento, en la medida en que se puedan formar de ellas
artículos por extrusión o moldeo por inyección.

15 Si la determinación de componentes extraíbles es me-
dida apropiada del estado de curado, las composiciones elas-
toplásticas mejoradas se producen por reticulación de las
mezclas en la medida en que la composición no contenga más
de aproximadamente veinte por ciento en peso de caucho ex-
traíble a temperatura ambiente, por un disolvente que disuel-
20 va al caucho sin curar, y preferiblemente en la medida en que
la composición contenga menos de cuatro por ciento en peso
extraíble, y más preferiblemente menos de dos por ciento en
peso extraíble. En general, con caucho que no sea de auto-
curado, cuanto menos extraíbles mejores son las propiedades,
25 mientras que con caucho de autocurado se obtienen propieda-
des respetables con tantos extraíbles como veinte por cien-
to, pero tanto con caucho que no sea de autocurado como con
caucho de autocurado, las composiciones más preferibles com-
prenden cantidades bajas de caucho extraíble. El contenido
30 de gel, presentado como tanto por ciento de gel, se determi-

1 na por el método de la patente de los EE.UU. 3.203.937, que
comprende determinar la cantidad de polímero insoluble empa-
pando la muestra durante 48 horas en un disolvente del cau-
cho, a temperatura ambiente, y pesando el residuo seco y ha-
5 ciendo las correcciones adecuadas, basadas en el conocimien-
to de la composición. Así, se obtienen pesos inicial y fi-
nal corregidos restando del peso inicial el peso de compo-
nentes solubles distintos del caucho, tales como aceites ex-
tensores, plastificantes y componentes de la resina solubles
10 en disolvente orgánico. Cualesquiera pigmentos, cargas, etc,
insolubles se restan de los pesos tanto inicial como final.

Para emplear la densidad de reticulación como medida
del estado de curado que caracteriza a las composiciones
elastoplásticas mejoradas, las mezclas se reticulan en la
15 magnitud que corresponde a la reticulación del mismo caucho
que hay en la mezcla, estáticamente reticulado a presión en
un molde, con las mismas cantidades del mismo agente de cu-
rado, si lo hay presente, que hay en la mezcla, y bajo tales
condiciones de tiempo y temperatura que den una densidad
20 efectiva de reticulación mayor que aproximadamente 3×10^{-5}
moles por mililitro de caucho, y preferiblemente más de apro-
ximadamente 5×10^{-5} , o incluso más preferiblemente 1×10^{-4}
moles por mililitro de caucho. Luego se reticula la mezcla
dinámicamente bajo condiciones similares (con la misma can-
25 tidad de agente de curado, cuando está presente, en base al
contenido de caucho en la mezcla) a las requeridas para el
caucho solo. La densidad de reticulación así determinada se
puede considerar como una medida de la cantidad de vulcani-
zación que dan los termoplásticos mejorados. Sin embargo,
30 no se debe suponer, por el hecho de que la cantidad de agen-

1 te de curado esté basada en el contenido de caucho en la
mezcla y sea aquella cantidad que da con el caucho solo la
densidad de reticulación antes mencionada, que el agente de
5 curado no reacciona con la resina o que no hay reacción en-
tre la resina y el caucho. Puede haber reacciones muy signi-
ficativas implicadas, pero de magnitud limitada. Sin embar-
go, la suposición de que la densidad de reticulación, deter-
minada como se ha descrito, proporciona una aproximación útil
10 a la densidad de reticulación de las composiciones elastoplás-
ticas es consistente con las propiedades termoplásticas, y
con el hecho de que una proporción grande de la resina se
puede eliminar de la composición por extracción con un di-
solvente de la resina, tal como ácido fórmico.

15 La densidad de reticulación del caucho se determina
por hinchamiento con disolvente en equilibrio, usando la
ecuación de Flory-Rehner, J. Rubber Chem. and Tech., 30, pág.
929. Los parámetros de solubilidad de Huggins apropiados pa-
ra los pares de caucho-disolventes usados en el cálculo se
obtuvieron del artículo de revista por Sheehan y Bisio, J.
20 Rubber Chem. & Tech., 39, 149. Si el contenido de gel ex-
traído del caucho vulcanizado es bajo, es necesario usar
la corrección de Bueche, donde el término $\nu^{1/3}$ se multipli-
ca por la fracción de gel (% de gel/100). La densidad de
reticulación es la mitad de la densidad efectiva de cadena
25 de retícula, ν , determinada en ausencia de resina. Por tan-
to, se entenderá que la densidad de reticulación de las mez-
clas vulcanizadas se refiere en lo sucesivo al valor deter-
minado con el mismo caucho que en la mezcla, de la manera
descrita. Las composiciones aún más preferidas cumplen con
30 ambas de las medidas antes descritas del estado de curado,

1 concretamente, por estimación de la densidad de reticulación y el tanto por ciento de caucho extraíble.

5 El caucho satisfactorio para la práctica de la invención comprende esencialmente polímero elastómero no cristalino, esencialmente al azar, elegido del grupo que consta de un homopolímero de 1,3-butadieno, un copolímero de 1,3-butadieno copolimerizado con estireno, vinil-piridina, acrilonitrilo o metacrilonitrilo, o mezclas de dicho homopolímero con uno o más de dichos copolímeros, o mezclas de dos o
10 más de dichos copolímeros. Cauchos disponibles comercialmente, adecuados para la práctica de la invención, están descritos en el Rubber World Blue Book (Libro Azul del Mundo del Caucho), edición 1975, Materiales e ingredientes de composición para caucho, como sigue: caucho nitrilo, páginas
15 416-430, caucho de polibutadieno, páginas 431-432, y caucho de estireno-butadieno, páginas 452-460. Se prefieren copolímeros de 1,3-butadieno y aproximadamente 15-60% de acrilonitrilo, comúnmente llamados caucho nitrilo. Para la práctica de la invención son adecuados tanto los cauchos nitrilo que no son de autocurado como los que son de autocurado. Los cauchos nitrilo que no son de autocurado requieren, como implica su nombre, la presencia de agentes de curado para reticular el caucho, bajo temperaturas de tratamiento, hasta la magnitud en que el contenido de gel en el caucho
20 sea al menos aproximadamente 80 por ciento o más. El nitrilo de autocurado, como indica su nombre, se reticulará bajo temperaturas de tratamiento en ausencia de agentes de curado (aparte de los agentes de curado que puedan estar inherentemente presentes), hasta la magnitud en que el contenido de
25 gel del caucho sea al menos aproximadamente 80 por ciento o
30

1 más. Las composiciones de la invención que comprenden mez-
clas en las que el componente caucho es caucho nitrilo de
autocurado presentan generalmente resistencias a la tracción
5 superiores, y en consecuencia se prefieren. Las mezclas que
comprenden caucho nitrilo de autocurado se pueden reticular
más por uso de agentes de curado usuales, como se describe
más adelante, el uso de los cuales generalmente da como re-
sultado un aumento adicional de la resistencia a la trac-
ción de la composición resultante.

10 El que un caucho nitrilo sea de autocurado o no sea
de autocurado no depende del contenido de acrilonitrilo ni
de la viscosidad Mooney, sino que parece ser una propiedad
inherente a ciertos cauchos. Un medio conveniente para de-
terminar si un caucho nitrilo es de autocurado comprende mas-
15 tigar el caucho a 225°C en un mezclador Brabender, y obser-
var su tendencia a chamuscarse. Los cauchos nitrilo de auto-
curado se chamuscan generalmente, bajo las condiciones ante-
riores, dentro de 2-8 minutos, mientras que los cauchos que
no son de autocurado se pueden someter generalmente al ante-
rior tratamiento durante veinte minutos o más sin que se
20 chamusquen. Chamuscamiento, tal como se usa antes, signifi-
ca que el caucho pierde su capacidad de mantener una masa
fluida en el mezclador, y en vez de ello se desmorona en
partículas discretas, descargándose algunos de los grumos
25 en partículas del cuello del mezclador si se levanta el pis-
tón mientras se continúa mezclando. El caucho chamuscado, o
el caucho que ha sido masticado durante veinte minutos como
se ha descrito, se vierte del mezclador, se moldea por com-
presión a 230°C durante cinco minutos, y se determina el con-
30 tenido de gel por extracción en diclorometano a temperatura

1 ambiente. Un caucho de autocurado tendrá un contenido de
gel de aproximadamente 80 por ciento o más (peso extraíble
de 20 por ciento o menos), mientras que un caucho que no
5 sea de autocurado tendrá un contenido de gel de menos que
80 por ciento.

Resinas de poliamida (nylon) termoplásticas adecua-
das comprenden polímeros sólidos de alto peso molecular,
cristalinos o resinosos, que tienen unidades de amida repe-
tidas en la cadena polímera. Resinas de poliamida se pueden
10 preparar por polimerización de una o más epsilon-lactamas
tales como caprolactama, pirrolidona, lauril-lactama y lac-
tama aminoundecanoica, y por condensación de ácidos divalen-
tes y diaminas. Son adecuados tanto los nylons formadores
de fibra como los de calidad para moldeo. Son ejemplos de
15 tales resinas la policaprolactama (nylon-6), polilauril-lac-
tama (nylon-12), polihexametilenadipamida (nylon-6,6), po-
lihexametilenacelaicamida (nylon-6,9), polihexametilense-
bacamida (nylon-6,10), polihexametilenisoftalamida (nylon-
-6,1F), y el producto de condensación de ácido 11-aminoun-
20 decanoico (nylon-11). Algunos ejemplos adicionales de resi-
nas de poliamida satisfactorias (especialmente aquellas que
tienen un punto de reblandecimiento por debajo de 275°C) es-
tán descritos en Kirk-Othmer, Enciclopedia de Tecnología
Química, vol. 10, pág. 919, y Enciclopedia de Ciencia y
25 Tecnología de Polímeros, vol. 10, páginas 392-414. La resi-
na de poliamida termoplástica disponible en el comercio se
puede usar ventajosamente en la práctica de la invención,
prefiriéndose las resinas de poliamida lineales que tienen
un punto de reblandecimiento o punto de fusión entre 160-
30 -230°C.

1 Además, los resultados concretos obtenidos por el
procedimiento de curado dinámico antes descrito son función
del sistema concreto de curado de caucho que se elija. Los
agentes de curado y sistemas de curado utilizados usualmen-
5 te para vulcanizar cauchos de dieno son utilizables para pre-
parar los termoplásticos mejorados de la invención. En la
práctica de la invención se puede usar cualquier agente de
curado o sistema de curado aplicable a la vulcanización de
cauchos de dieno, por ejemplo peróxido, azida, sistemas de
10 vulcanización quinoides o acelerados con azufre. Se puede
usar la combinación de una maleimida y un acelerador de
peróxido o disulfuro. Para agentes de curado y sistemas de
curado satisfactorios se hace referencia a las columnas 3-4
de la patente de los EE.UU. 3.806.558, exposición que se in-
15 corpora aquí por referencia. Se usan cantidades de agentes
de curado suficientes para conseguir un curado esencialmen-
te completo del caucho, según se determina por el aumento
de resistencia a la tracción, por la densidad de reticula-
ción, por el contenido de sol (tanto por ciento de extraí-
20 bles) o una combinación de ellos. Se deben evitar las can-
tidades excesivas de agentes de curado, ya que las cantida-
des muy por encima de la cantidad necesaria para curar total-
mente el caucho pueden dar como resultado una disminución
de propiedades, por ejemplo una reducción del alargamiento
a la rotura. Los agentes de curado de peróxido se usan ven-
25 tajosamente en cantidades reducidas, conjuntamente con otros
agentes de curado tales como azufre o bismaleimida, siempre
que la cantidad total de agentes de curado sea suficiente
para vulcanizar completamente el caucho. También se puede
30 utilizar radiación a alta energía como medio de curado.

1 Se recomiendan especialmente los sistemas de curado
que comprenden fenilen-bis-maleimida. También se recomiendan
particularmente los sistemas de curado con azufre eficaces o
5 semieficaces, que comprenden grandes proporciones acelerador-
azufre, en contraste con los sistemas de curado con azufre
usuales, donde la cantidad de azufre excede de la cantidad
del acelerador.

10 Un aspecto de la invención comprende añadir a la
mezcla un plastificante de resina de poliamida, el cual plas-
tificante de resina de poliamida, el cual plastificante extien-
da la gama de proporciones de resina en la composición al
tiempo que retiene la elastoplasticidad. Por ejemplo, sin
plastificante de resina el peso de resina no puede exceder
15 del peso de caucho sin perder elasticidad tipo caucho, mien-
tras que con plastificante de resina el peso de resina puede
exceder del peso de caucho, siempre que la cantidad de resi-
na no constituya más de 50 por ciento en peso de la composi-
ción total, y el peso de plastificante no exceda del peso
de resina. Generalmente, la cantidad de plastificante de re-
20 sina de poliamida, cuando lo hay presente, es entre 10-30
por ciento en peso de la composición total. Se puede usar
cualquier plastificante de resina de poliamida. Los plasti-
ficantes de sulfonamida comprenden una clase importante de
plastificantes de resina de poliamida, por ejemplo N-butil-
25 -bencilsulfonamida, N-ciclohexil-p-toluensulfonamida, o,-
p-toluensulfonamida, N-etil-o,p-toluensulfonamida y N-etil-
-o-toluensulfonamida.

30 Otro aspecto de la invención comprende añadir un an-
tidegradante de caucho a la mezcla, antes de la vulcanización
dinámica. La presencia de un antidegradante de caucho prote-

1 ge a la mezcla de la degradación térmica y/o por oxidación,
teniendo como resultado unas composiciones con propiedades
superiores. Preferiblemente, el antidegradante de caucho se
añade pronto en el ciclo de mezcla, y más preferiblemente,
5 para mayor eficacia, se forma un concentrado del antidegra-
dante con el caucho, y se mezcla con la resina una porción
del concentrado de caucho-antidegradante. Luego funde la re-
sina, y tras mezcla completa la composición se cura dinámi-
camente, como se ha descrito antes. Para antidegradantes de
10 caucho adecuados véase el anterior Libro Azul del Mundo del
Caucho, páginas 107-140.

Las propiedades de las composiciones elastoplásticas
de la presente invención se pueden modificar, ya sea antes o
después de la vulcanización, por adición de ingredientes que
15 son usuales en la formación de composiciones de caucho de
dieno, resina de poliamida y mezclas de ellos. Entre los
ejemplos de tales ingredientes se incluyen el negro de humo,
sílice, dióxido de titanio, pigmentos coloreados, arcilla,
óxido de cinc, ácido esteárico, aceleradores, agentes de vul-
20 canización, azufre, estabilizantes, antidegradantes, coad-
yuvantes de tratamiento, adhesivos, agentes para dar pega-
jidad, plastificantes de caucho, cera, inhibidores de pre-
vulcanización, fibras discontinuas tales como fibras de ce-
lulosa de madera, y aceites extensores. La adición de negro
25 de humo, plastificantes de caucho o ambos, preferiblemente
antes de la vulcanización dinámica, se recomienda particular-
mente. Preferiblemente, con el negro de humo y/o plastifica-
nte de caucho se forma un concentrado en caucho, y el concen-
trado se mezcla con la resina. El negro de humo mejora la
30 resistencia a la tracción, y el plastificante de caucho pue-

1 de mejorar la resistencia al hinchamiento por disolventes,
la estabilidad térmica, la histéresis, el coste y la defor-
mación permanente de las composiciones elastoplásticas. Los
aceites extensores aromáticos, nafténicos y parafínicos son
5 plastificantes de los cauchos del tipo de polibutadieno y
butadieno-vinilareno. Los plastificantes también pueden per-
feccionar la aptitud para tratamiento. Para aceites exten-
sores adecuados, véase el anterior Libro Azul del Mundo del
10 Caucho, páginas 145-190. La cantidad de aceite extensor aña-
dido depende de las propiedades deseadas, dependiendo el lí-
mite superior de la compatibilidad del aceite concreto y los
ingredientes de la mezcla, límite que se excede cuando tiene
lugar una exudación excesiva de aceite extensor. Típicamente
15 se añaden 5-75 partes en peso de aceite extensor por 100 par-
tes en peso de caucho y resina de poliamida. Comúnmente se
añaden aproximadamente 10 a 60 partes en peso de aceite ex-
tensor por 100 partes en peso de caucho en la mezcla, prefi-
riéndose las cantidades de aproximadamente 20 a 50 partes
en peso de aceite extensor por 100 partes en peso de caucho.
20 Las adiciones típicas de negro de humo comprenden aproxima-
damente 20-100 partes en peso de negro de humo por 100 partes
en peso de caucho, y usualmente aproximadamente 25-60 partes
en peso de negro de humo por 100 partes en peso total de
caucho y aceite extensor. La cantidad de negro de humo que se
25 puede usar depende, al menos en parte, del tipo de negro y
de la cantidad de aceite extensor a usar. La cantidad de acei-
te extensor depende, al menos en parte, del tipo de caucho.
Los cauchos de gran viscosidad se pueden extender con aceite
en mayor medida. Si se usa caucho nitrilo, comúnmente se
30 usan plastificantes del tipo de policloruro de vinilo, en

1 vez de aceites extensores.

5 Las composiciones elastoplásticas de la invención son útiles para hacer una variedad de artículos, tales como neumáticos, mangueras, bandas, juntas, moldeados y piezas
10 moldeadas. Son particularmente útiles para hacer artículos por técnicas de extrusión, moldeo por inyección y moldeo por compresión. También son útiles para modificar resinas termoplásticas, en particular resinas de poliamida. Las composiciones de la invención se mezclan con resinas termoplásticas usando equipo usual de mezcla. Las propiedades de la resina
15 modificada dependen de la cantidad de composición elastoplástica. Generalmente la cantidad es tal que la resina modificada contiene aproximadamente 5 a 50 partes en peso de caucho por aproximadamente 95 a 50 partes en peso total de resina.

20 Las propiedades de esfuerzo-deformación de las composiciones se determinan según los métodos de ensayo expuestos en ASTM D638 y ASTM D1566. Se calcula una resistencia aproximada por una ecuación de Griffith abreviada $(RT)^2/E$ (RT = resistencia a la tracción, E = módulo de Young). Para un análisis detallado, véase Fracture, editado por H. Liebowitz, publicado por Academic Press, Nueva York, 1972, Cap. 6, Fractura de elastómeros, por A.N. Gent. Las composiciones son elastómeras, se pueden tratar como termoplásticos y se
25 pueden volver a tratar sin necesidad de recuperación, en contraste con los vulcanizados termoendurecidos ordinarios. El término "elastómero", tal como se usa aquí y en las reivindicaciones, significa una composición que posee la propiedad de retraerse con fuerza, dentro de un minuto o menos,
30 hasta menos del 60% de su longitud original tras haber sido

1 estirada a temperatura ambiente hasta el doble de su longitud, y mantenida durante un minuto antes de soltar. La definición anterior es muy paralela a la definición de caucho según se define en las normas ASTM, vol. 28, pág. 756 (D1566),
5 que dice:

"Un caucho en su estado modificado, exento de diluyentes, se retrae dentro de 1 min hasta menos de 1,5 veces su longitud original, tras ser estirado a temperatura ambiente (20 a 27°C) hasta el doble de su longitud y ser mantenido durante 1 min antes de soltar".

10. Las composiciones de la invención especialmente preferidas son composiciones tipo caucho que tienen valores de deformación permanente por tensión de aproximadamente 50% o menos. Las composiciones más preferidas son composiciones tipo
15 caucho que tienen una dureza Shore D de 60 ó menos, o un módulo al 100% de 160 kg/cm² o menos, o un módulo de Young menor que 2000 kg/cm².

DESCRIPCION DE REALIZACIONES PREFERIDAS

20 Un método típico para la preparación de composiciones elastoplásticas de la invención comprende mezclar en las proporciones indicadas caucho y resina de poliamida, en un mezclador Brabender, con una temperatura de baño de aceite según se indica, durante un tiempo suficiente, usualmente
25 entre 2-6 minutos, para fundir la resina y formar una mezcla. En lo sucesivo se entenderá que temperatura de mezcla es la temperatura del baño de aceite, observando que la temperatura real de la mezcla puede variar. Se añaden agentes de curado, si se necesitan, para reticular el caucho, y se continúa
30 mezclando hasta que se alcanza la máxima consistencia en Bra-

1 bender, usualmente entre 1-5 minutos, y durante dos minutos
adicionales después. El orden de mezcla puede variar, pero
5 todos los ingredientes deben estar añadidos y mezclados an-
tes de que haya una vulcanización sustancial. La composición
vulcanizada pero termoplástica se retira, se forma hoja en
un molino (o se forma hoja por compresión en una prensa), se
devuelve al Brabender y se mezcla a la misma temperatura du-
rante dos minutos. Se vuelve a formar hoja con el material,
y luego se moldea por compresión a 200-270°C, y se enfría
10 por debajo de 100°C, a presión, antes de retirarlo. Las pro-
piedades de la hoja moldeada se miden y registran. El méto-
do anterior se sigue en los ejemplos siguientes, a no ser
que se indique otra cosa.

15 Los ingredientes usados para ilustrar la invención
son N'-(1,3-dimetilbutil)-N'-(fenil)-p-fenilendiamina (anti-
degradante Santoflex[®] 13), 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquino-
leína polimerizada (antidegradante Flectol[®] H), m-fenilen-
-bis-maleimida (HVA-2), 2-(morfolinotio)-benzotiazol (ace-
lerador Santocure[®] - MCR), disulfuro de tetrametiltiuram
20 (DTMT) y disulfuro de 2-bis-benzotiazilo (SMBT). Todos los
ingredientes, incluso la resina y el caucho, que se muestran
en las tablas están en partes en peso.

25 Los datos de la Tabla I ilustran composiciones de la
invención que comprenden 66,7 partes en peso de caucho ni-
trilo y 33,3 partes en peso de resina de poliamida. La resi-
na de poliamida es nylon-6,9, poli(hexametilenacelaicamida),
p.f. 210°C, que es un producto de condensación de hexameti-
liendiamina y ácido o éster azelaico. El caucho nitrilo de-
signado A es un copolímero, que no es de autocurado, de 1,3-
30 -butadieno y 41 por ciento en peso de acrilonitrilo, que tie

1 ne una viscosidad Mooney (ML + 4) de 60. El caucho nitrilo
designado B es un copolímero de autocurado, de 1,3-butadie-
no y 41 por ciento en peso de acrilonitrilo, que tiene una
5 viscosidad Mooney (ML + 4) de 80. El caucho nitrilo B, cuan-
do se calienta solo a 225°C, experimenta autocurado (se cha-
musca dentro de 5 minutos) en magnitud tal que el contenido
de gel en el caucho es aproximadamente 85 por ciento (15 por
ciento en peso del caucho es extraíble en diclorometano).

10 Las composiciones elastoplásticas se preparan según
el método típico antes descrito, con una temperatura de Bra-
bender de 210°C y velocidad de mezcla de 80 rpm. Se añade
un antidegradante de caucho (0,67 partes en peso de Flectol
H) antes de añadir el agente de curado (HVA-2). Los materia-
15 les de composición 1 y 7 no contienen agente de curado, mien-
tras que en los materiales 2-6 y 8-12 se varía la cantidad
de agente de curado, HVA-2.

20 Los datos muestran que las propiedades de las compo-
siciones que contienen caucho que no es de autocurado se me-
joran significativamente por adición de agente de curado. Se
obtiene una mejora del 100% o más en la resistencia a la
tracción (RT) por adición de 0,67 partes en peso de agente
de curado, y las propiedades continúan aumentando al aumen-
tar el nivel de agente de curado. La resistencia, $(RT)^2/E$,
25 aumenta al añadir agente de curado, y continúa mejorándose
hasta 5,33 partes en peso de agente de curado. El material
7 ilustra una composición de la invención preparada con cau-
cho nitrilo de autocurado, la cual composición presenta pro-
piedades excelentes, teniendo una resistencia especialmente
alta. La adición de agente de curado tiene como resultado
30 unas composiciones solo ligeramente más fuertes, pero sustan

1 cialmente más rígidas. La resistencia de las composiciones
disminuye al aumentar el nivel de agente de curado.

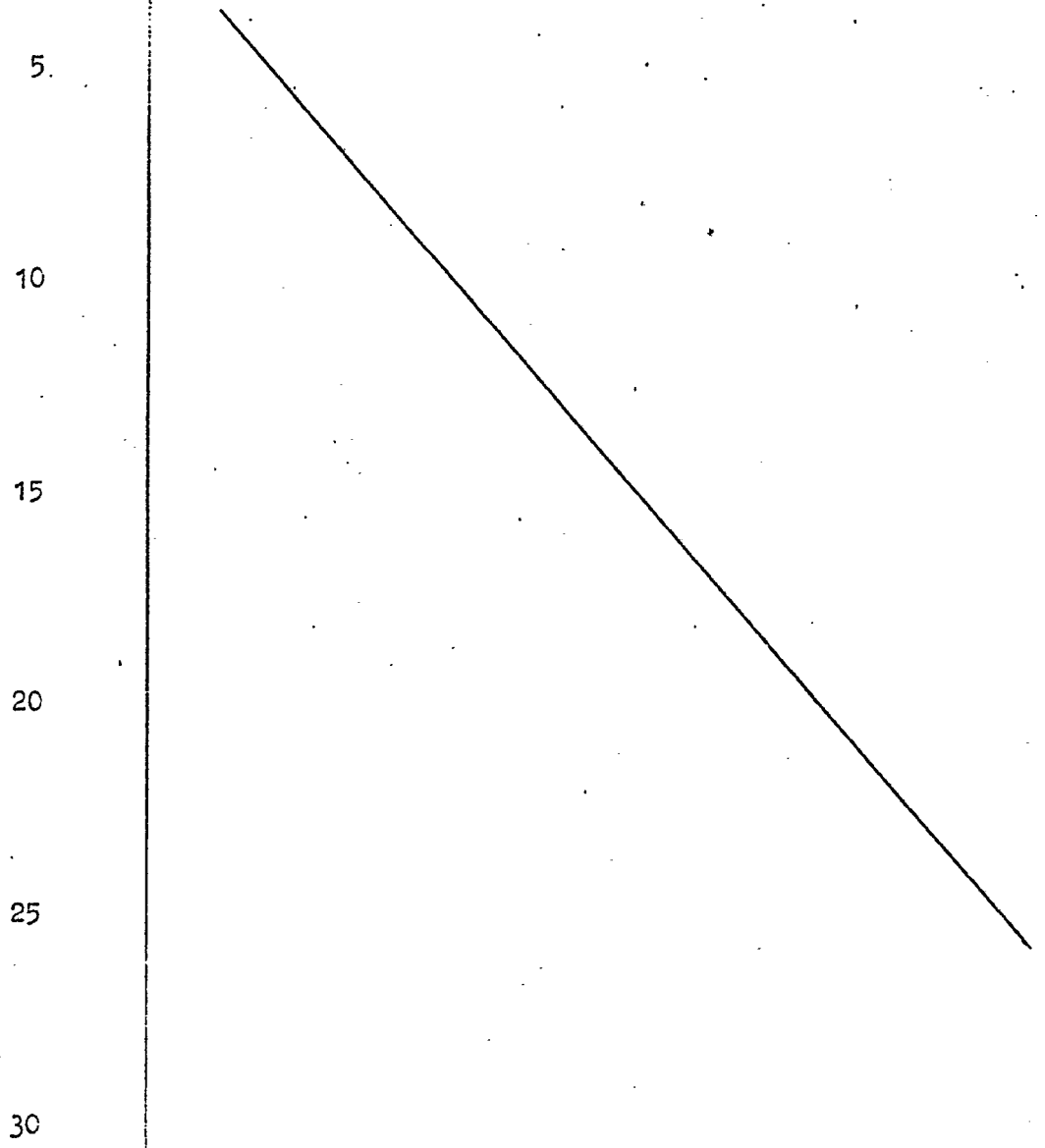


TABLA I

Material n.º	Caucho nitrilo	HVA-2, per- tes en peso	RT, $\frac{2}{\text{cm}^2}$ kg/cm ²	M 100%, kg/cm ²	E kg/cm ²	$(RT)^2/E$ kg/cm ²	Alarg. a la rotura tanto por ciento
1	A	0	49	43	100	24	180
2	A	0,67	111	102	477	26	120
3	A	1,33	144	115	720	29	170
4	A	2,67	146	122	669	32	150
5	A	5,33	174	153	876	35	130
6	A	10,67	177	163	1194	26	110
7	B	0	199	95	491	81	360
8	B	0,17	210	103	601	73	330
9	B	0,35	212	105	611	74	330
10	B	0,67	233	116	908	60	310
11	B	1,33	236	120	957	58	340
12	B	2,67	200	140	1271	31	200

1 En la Tabla II se ilustran composiciones elastoplás
2 ticas de la invención que comprenden 15 cauchos nitrilo di-
3 ferentes que no son de autocurado. La resina de poliamida
4 es la misma que en la Tabla I, y las composiciones se pre-
5 paran de la misma manera. Todas las composiciones contienen
6 66,7 partes de caucho, 33,3 partes en peso de nylon-6,9,
7 0,67 partes de Flectol H, conteniendo además las composicio-
8 nes curadas 0,67 partes en peso de HVA-2. El contenido de
9 acrilonitrilo (AN) y la viscosidad Mooney del caucho nitrilo
10 se muestran en la tabla. Los materiales de número impar son
11 controles que contienen antidegradante pero no agente de cu-
12 rado, y los materiales de números pares ilustran composicio-
13 nes de la invención en las que el caucho se reticula masti-
14 cando con agente de curado a 210°C durante 6-8 minutos. Las
15 composiciones se moldean por compresión en hojas de aproxi-
16 madamente 2-3 mm de espesor, a 255°C, y se enfrían a presión
17 antes de retirarlas. El contenido de gel (tanto por ciento
18 en peso insoluble en cloruro de metileno) de las composicio-
19 nes que no contienen agente de curado se determinó con el
20 mismo caucho y bajo condiciones similares, pero en ausencia
21 de resina. La densidad de reticulación de las composiciones
22 que contienen agente de curado es mayor que 7×10^{-5} moles
23 por mililitro de caucho. Los datos muestran que la adición
24 de agente de curado tiene como resultado un aumento sustan-
25 cial de la resistencia a la tracción, generalmente 100 por
26 ciento o más. Las composiciones que contienen caucho curado
27 también tienen mayor resistencia al hinchamiento por aceite.
28 El tanto por ciento de hinchamiento por aceite representa el
29 aumento dimensional de una muestra empapada en aceite Nº 3 a
30 150°C durante 48 horas. Los datos indican que las composicio-

1 nes de la invención se pueden preparar a partir de todos
los cauchos nitrilo, independientemente del contenido de
acrilonitrilo o viscosidad Mooney del caucho.

5.

10

15

20

25

30

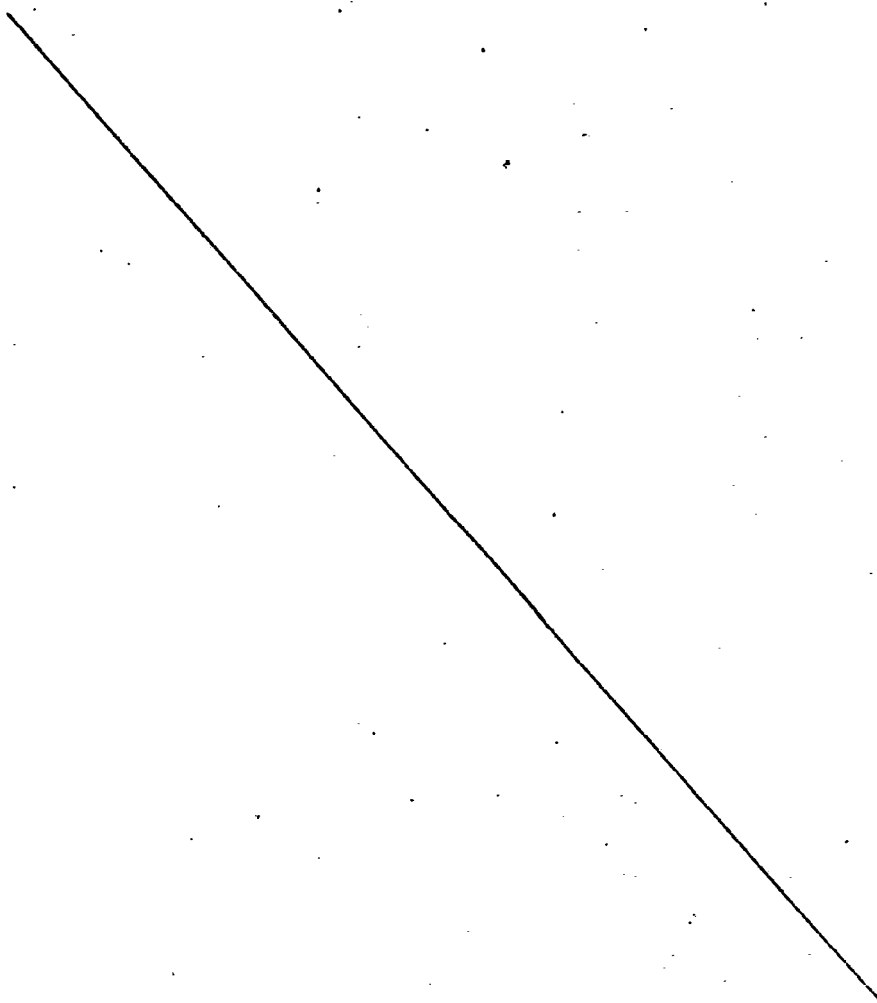


TABLA II

Material nº	Caucho nitrilo contenido de AN, % en peso	Contenido de gel, %	RT, 2 M 100%, kg/cm ²	(RT) ² /E, kg/cm ²	Alarg ² , kg/cm	Alarg. a la rotura tanto por tanto por cien to	Hinchamiento por aceite
1	22	59	40	21	75	70	42
2			94	23	378	150	25
3	28	61	32	12	84	80	38
4			85	22	328	130	25
5	33	48	17	9	34	190	14
6			76	21	281	120	9
7	33	74	58	33	102	80	20
8			91	8	1085	50	17
9	33	71	59	29	120	130	21
10			136	35	536	200	16
11	39	53	22	12	39	150	14
12			75	19	291	110	13
13	39	64	46	18	120	130	9
14			144	40	524	240	7
15	39	62	44	18	109	140	14
16			134	20	891	180	14
17	39	70	74	26	210	130	17
18			167	21	1303	240	12
19	41	45	49	24	100	180	14
20			106	19	577	120	13

30 25 20 15 10 5 1

1
5
10
15
20
25
30

TABLA II cont.

Material nº	Caucho nitrilo		Contenido de gel, %	RT, M 100%, kg/cm ²	(RT) ² /E, kg/cm ²	Alarg., kg/cm ²	Alarg. a la rotura tanto por ciento	Hinchamiento tanto por ciento
	Contenido de AN, % en peso	Contenido Visc. Mooney ML 1+4 (100 g)						
21	41	80	66	73	29	185	160	11
22				128	15	1092	160	11
23	45	48	52	50	34	74	220	13
24				94	17	513	110	10
25	45	60	47	41	15	110	170	2
26				131	33	524	190	0
27	45	60	33	75	37	153	280	9
28				136	26	716	210	7
29	51	55	61	65	22	195	100	7
30				134	16	1102	90	6

1 Las composiciones elastoplásticas de la invención
que comprenden 8 cauchos diferentes de autocurado se ilus-
tran en la Tabla III. Los materiales de número impar contie-
nen 66,7 partes en peso de caucho nitrilo, 33,3 partes en
5 peso de nylon-6,9 y 0,67 partes en peso de Flectol H. Los
materiales de número par contienen los mismos ingredientes
que los materiales de número impar, pero además contienen
0,67 partes en peso de HVA-2. Todos los materiales se mas-
tican en un mezclador Brabender a 210°C durante un tiempo
10 total de mezcla de 6-8 minutos, mediante el método típico
antes explicado. Las composiciones se moldean por compre-
sión a hojas de aproximadamente 2-3 mm de espesor, a 255°C,
y se enfrían bajo presión antes de retirarlas. El contenido
de gel (tanto por ciento en peso insoluble en cloruro de
15 metileno) de las composiciones que no contienen agentes de
curado se determinó con el mismo caucho y bajo condiciones
similares, pero en ausencia de resina. La densidad de re-
ticulación de las composiciones que contienen agente de
curado es mayor que 7×10^{-5} moles por mililitro de caucho.
20 Los datos indican que los cauchos de autocurado dan compo-
siciones elastómeras termoplásticas que tienen excelentes
propiedades, sin agentes de curado. La adición de agente de
curado aumenta la resistencia a la tracción, el módulo y el
módulo de Young. Las propiedades de las composiciones son
25 similares, independientemente del contenido de acrilonitri-
lo o de la viscosidad Mooney del caucho nitrilo de la mez-
cla.

1
5
10
15
20
25
30

TABLA III

Material nº	Caucho nitrilo		Contenido de gel, %	RT, M 100%, kg/cm ²	Alarg., kg/cm ²	(RT) ² /F, kg/cm ²	Alarg. a la rotura tanto por ciento	Hinchamiento por aceite tanto por cien to
	Contenido de AN, % en peso	Visc. Mooney ML 1+4 (100 ºC)						
1	21	80	83	150	526	43	280	29
2				157	813	30	230	26
3	29	30	81	166	379	73	250	27
4				217	1014	46	290	21
5	33	80	83	172	500	59	300	15
6				198	1201	33	290	16
7	33	95	91	179	365	88	300	16
8				197	1004	39	250	18
9	41	50	89	172	432	68	290	11
10				218	919	52	320	7
11	41	80	85	199	491	81	360	6
12				236	1238	45	360	5
13	41	95	86	138	300	63	230	10
14				157	810	30	240	13
15	43	95	93	184	399	85	310	10
16				209	902	48	270	13

1 Los datos de la Tabla IV ilustran composiciones
que comprenden diferentes proporciones de caucho nitrilo y
resina de poliamida. El caucho nitrilo es un caucho de auto-
curado que contiene 43 por ciento en peso de acrilonitrilo,
5 que tiene una viscosidad Mooney de 95. La resina de poliami-
da es nylon-6,9. El método para preparar las composiciones
es el mismo que en las Tablas I-III. Los datos muestran que
la resistencia a la tracción y el módulo disminuyen al aumen-
tar la proporción de caucho. Los datos muestran además que
10 la resistencia, $(RT)^2/E$, de las composiciones es esencial-
mente la misma hasta 40 partes en peso de caucho, con un sal-
to sustancial de la resistencia cuando la cantidad de cau-
cho es 50 partes en peso, y desde ese punto en adelante la
resistencia aumenta con el contenido de caucho.

15

20

25

30

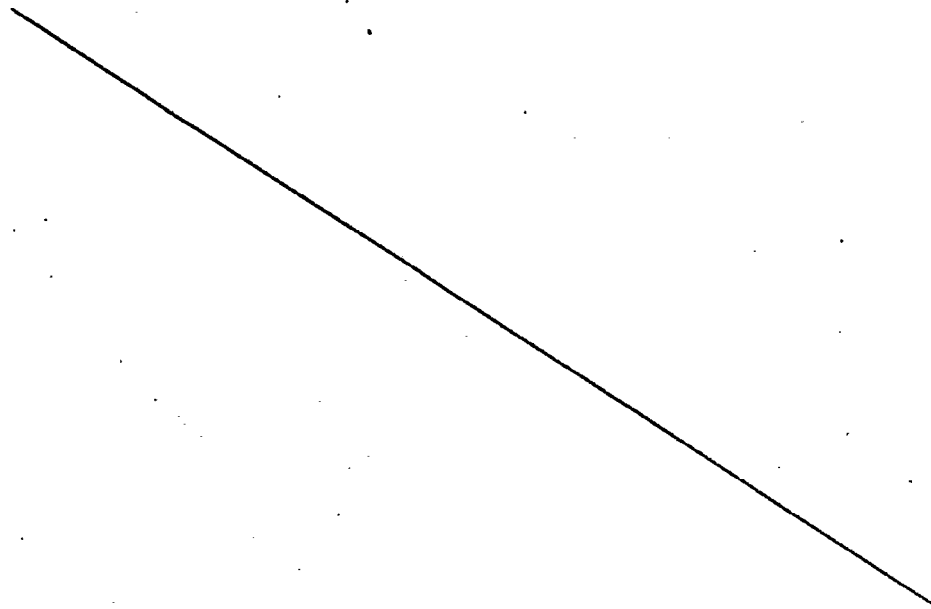


TABLA IV

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Caucho nitrilo	20	30	40	50	60	66,7	70	75	80
Nylon-6,9	80	70	60	50	40	33,3	30	25	20
Flectol H	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,67	0,7	0,75	0,8
HVA-2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,67	0,7	0,75	0,8
Velocidad de mezcla, rpm	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Temperatura de mezcla, °C	210	210	210	210	210	210	210	210	210
Resistencia a la rotura por tracción, kg/cm ²	358	300	252	234	219	202	190	180	154
Módulo al 100%, kg/cm ²	308	271	214	160	129	108	135	94	75
Módulo de Young, kg/cm ²	6311	4204	3533	1959	1232	785	654	463	228
Alargamiento a la rotura, %	240	240	260	300	320	320	190	240	250
(RT) ² /E, kg/cm ²	20	21	18	28	39	52	55	70	104
Deformación permanente por tensión, %	86	83	73	58	44	33	32	21	16

1
5
10
15
20
25
30

1 En la Tabla V se ilustran composiciones elastoplás
ticas de la invención que contienen diferentes resinas de
poliamida. La resina de poliamida es poli(hexametenisofita-
lamida), p.f. 220°C, nylon IP, en los materiales 1 y 2; po-
5 li(caprolactama), p.f. 216°C, nylon-6, en los materiales 3 y
4; copolímero de nylon-6 y nylon-6,6, p.f. 243°C, nylon-6-6,6,
en el material 5; y polihexametenadipicamida, p.f. 264°C,
nylon-6,6, en los materiales 6 y 7. Las composiciones se pre-
paran por el método típico.

10

15

20

25

30

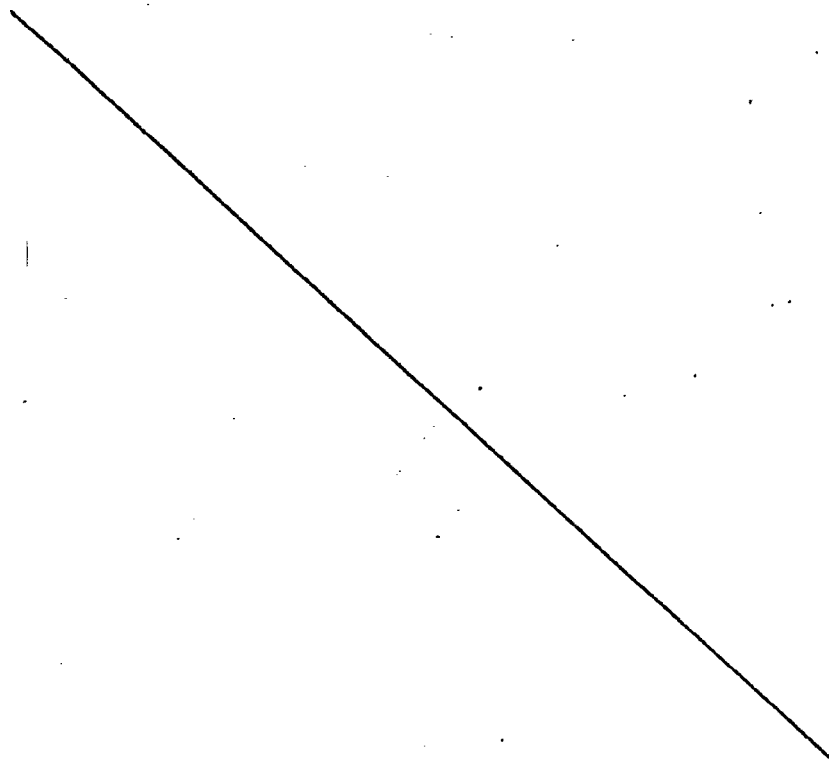


TABLA V

	1	2	3	4	5	6	7
Caucho nitrilo	60 ¹	60 ¹	60 ¹	66,7 ¹	60 ²	60 ³	60 ³
Nylon IP	40	40	-	-	-	-	-
Nylon-6	-	-	40	33,3	-	-	-
Nylon-6-6,6	-	-	-	-	40	-	-
Nylon-6,6	-	-	-	-	-	40	40
HVA-2	0	2	2	0,67	0,6	-	1,2
Antidegradente	0,6 ⁴	0,6 ⁴	0,6 ⁴	-	0,6 ⁵	1,2 ⁵	1,2 ⁵
Temp. de mezcla, °C	220	220	220	220	250	270	270
Resistencia a la rotura por tracción, kg/cm ²	179	271	218	219	159	74	216
Módulo al 100%, kg/cm ²	162	217	177	136	143	-	184
Módulo de Young, kg/cm ²	1707	3341	1687	1034	1546	822	3305
Alargamiento a la rotura, %	150	190	180	260	140	70	180
(RT) ² /E, kg/cm ²	19	22	28	46	16	7	14
Dureza Shore D	-	-	-	43	46	40	55
Deformación permanente por tensión, %	-	-	-	31	49	-	45

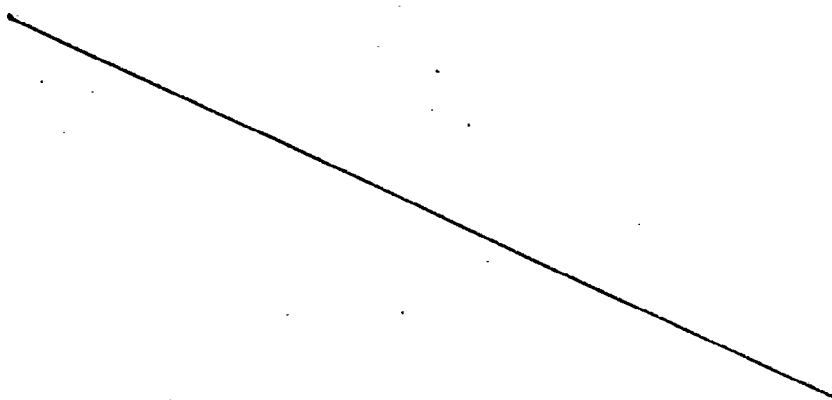
1
5
10
15
20
25
30

- 1 1 Caucho nitrilo de autocurado, contenido de acrilonitrilo
43% en peso,
- 2 2 Caucho nitrilo que no es de autocurado, contenido de acri-
lonitrilo 45% en peso, visc. Mooney 60. En el sistema de
5 curado se incluyen 0,15 partés de SMBT.
- 3 3 Caucho nitrilo que no es de autocurado, contenido de acri-
lonitrilo 39% en peso, viscosidad Mooney 50
- 4 4 Santoflex 13
- 5 5 Flectol H

10 En la Tabla VI se ilustran composiciones elastóme-
ras termoplásticas de la invención que contienen caucho de
estireno-butadieno. El caucho es un caucho de butadieno-esti-
reno polimerizado en frío, que tiene un valor buscado de es-
tireno unido del 23,5%, y una viscosidad Mooney nominal de
15 52. Las composiciones, en las que se varían las proporciones
relativas de caucho y resina de poliamida, se preparan por
el método típico antes descrito. Los datos indican que se
obtienen composiciones más resistentes y más rígidas a me-
dida que aumenta la proporción de nylon. Al contrario de los
20 resultados obtenidos con caucho nitrilo, el aumento de la
proporción de caucho SBR no perfecciona la resistencia.

25

30



1
5
10
15
20
25
30

TABLA VI

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
SBR-1502	80	75	70	66,7	60	50
Nylon-6,9	20	25	30	33,3	40	50
HVA-2	0,8	0,75	0,7	0,67	0,6	0,5
Flectol H	0,8	0,75	0,7	0,67	0,6	0,5
Velocidad de mezcla, rpm	80	80	80	80	80	80
Temp. de mezcla, °C	210	210	210	210	210	210
Temp. de moldeo, °C	255	255	255	255	255	255
Resistencia a la rotura por tracción, kg/cm ²	63	69	86	109	149	187
Módulo al 100%, kg/cm ²	52	60	75	89	109	152
Módulo de Young, kg/cm ²	239	341	534	664	965	1600
Alargamiento a la rotura, %	140	130	140	160	200	200
(RT) ² /E, kg/cm ²	17	14	14	18	23	22

1 En la Tabla VII se ilustran composiciones de la invención que contienen caucho de polibutadieno. Las composiciones se preparan por el método típico.

5 TABLA VII

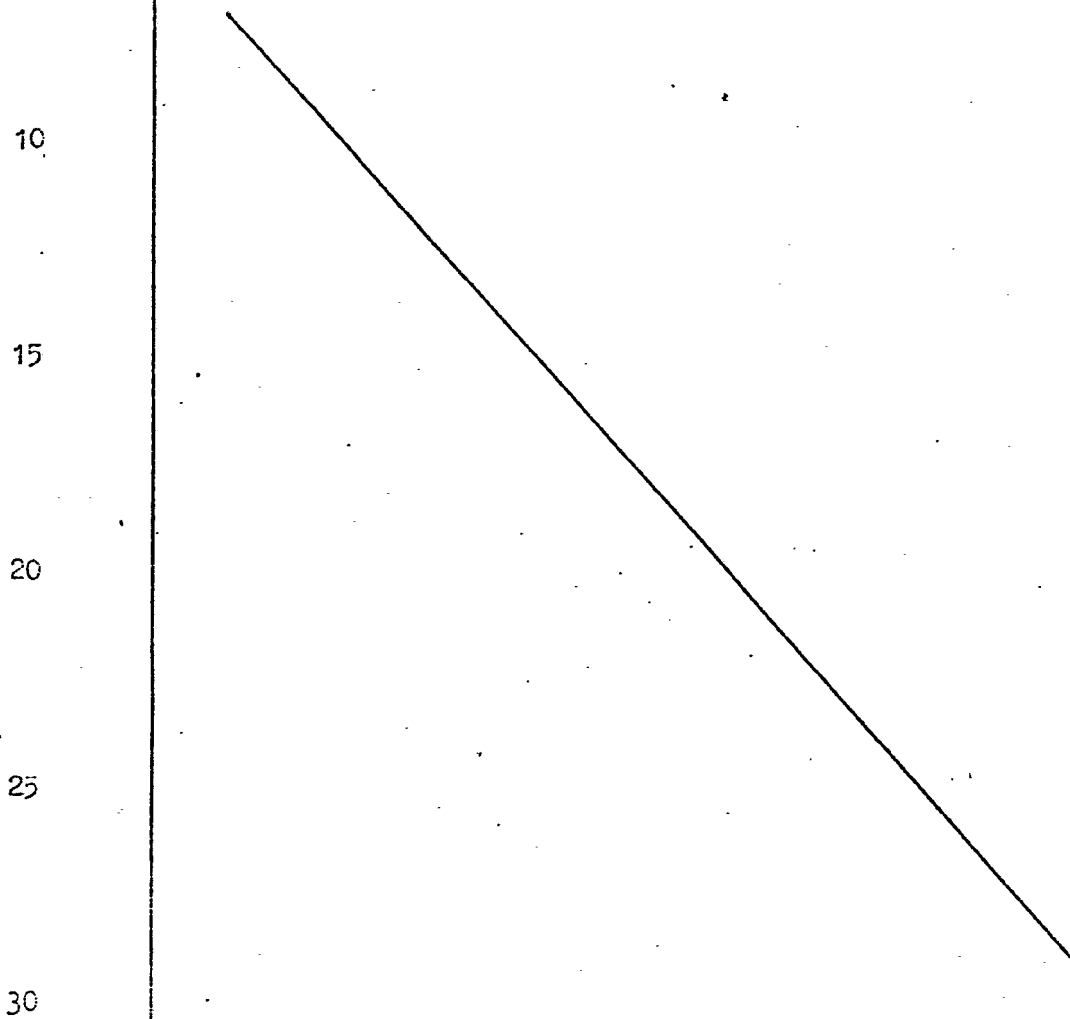
	<u>1</u>	<u>2</u>
Caucho de polibutadieno ¹	66,7	-
Caucho de polibutadieno ²	-	66,7
10 Nylon-6,9	33,3	33,3
Flectol H	0,67	0,67
HVA-2	0,67	0,67
Velocidad de mezcla, rpm	80	80
Temp. de mezcla, °C	210	210
15 Resistencia a la rotura por tracción, kg/cm ²	98	110
Módulo al 100%, kg/cm ²	91	94
Módulo de Young, kg/cm ²	845	743
Alargamiento a la rotura, %	120	150
20 (RT) ² /E, kg/cm ²	11	16

¹ Caucho de polibutadieno sin coloración, 98% de contenido de cis, viscosidad Mooney de 41.

² Caucho de polibutadieno sin coloración, polimerizado en solución.

25 Las composiciones de la invención que contienen plastificante de resina de poliamida se ilustran en la Tabla VIII. Las composiciones se preparan en un mezclador Brabender, por el método típico. La resina de poliamida, caucho nitrilo y plastificante se añaden simultáneamente, a una temperatura
30 de mezcla de 215°C. La velocidad de mezcla es 150 rpm hasta

1 que la resina funde, y luego se mezcla la mezcla a 80 rpm
durante 5 minutos. En los materiales que contienen agente
de curado, el agente de curado se añade tras 2 minutos del
5 ciclo a 80 rpm. Las probetas se moldean a 225-230°C. Todas
las partes son en peso.



1
5
10
15
20
25
30

TABLA VIII

	1	2	3	4	5	6
Caucho nitrilo ¹	40	40	40	40	40	40
Nylon-6,9	60	60	60	60	60	60
Antidegradante Flectol H	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
N-etil-o,p-tolvensulfona- mida	-	-	20	20	30	40
HVA-2	-	0,4	-	0,4	0,4	0,4
Resistencia a la rotura por tracción. kg/cm ²	257	301	193	243	217	164
Módulo al 100%, kg/cm ²	228	233	144	157	133	117
Módulo de Young, kg/cm ²	3905	4509	1490	1748	1451	1300
(RT) ² /E, kg/cm ²	17	20	25	34	32	21
Alargamiento a la rotu- ra, %	210	300	250	310	340	280
Dureza Shore D	61	61	49	50	45	43
Deformación permanente por tensión, %	68	73	51	56	53	52

1 ¹ Caucho nitrilo de autocurado, contenido de acrilonitrilo 43% en peso, viscosidad Mooney 95

5 Los datos indican que las composiciones rígidas, duras, no elastómeras (materiales 1 y 2) que contienen resina como componente principal se pueden modificar por adición de plastificante de resina, dando composiciones elastómeras flexibles, blandas, más resistentes (materiales 3-6) con módulos de Young menores que 2000 kg/cm², dureza Shore D de 50 o menos, y deformación permanente por tensión menor que 60%.

TABLA IX

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Caucho nitrilo ¹	60	60	60	60
Nylon-6-6, ²	40	40	40	40
15 Oxido de cinc	-	3	-	-
Acido esteárico	-	0,3	-	-
DTMT	-	1,2	-	-
Santocure MOR	-	0,6	-	-
20 Azufre	-	0,12	-	-
HVA-2	-	-	1,8	-
SMBT	-	-	0,45	-
Peróxido ³	-	-	-	0,3
RT, kg/cm ²	32	85	87	81
Módulo al 100%, kg/cm ²	25	75	38	62
25 Módulo de Young, kg/cm ²	63	348	65	174
Alargamiento a la rotura, %	290	160	310	220
(RT) ² /E, kg/cm ²	16	21	116	38
30 Deformación permanente por tensión, %	72	15	51	31
Dureza Shore D	17	35	28	32

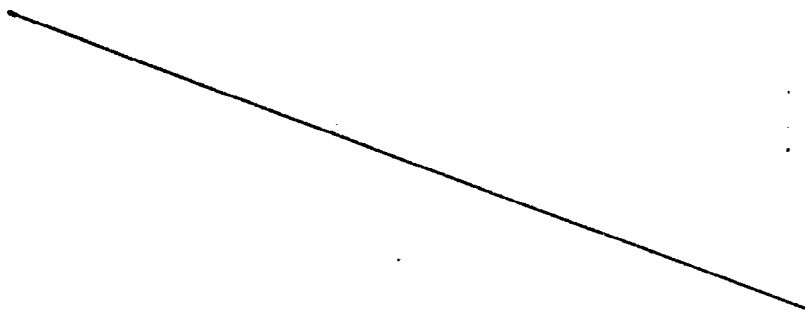
- 1 ¹ Caucho nitrilo que no es de autocurado, contenido de acrilonitrilo 39% en peso, viscosidad Mooney 50, contenido de gel bajo condiciones de curado sin agente de curado, 65%.
- 2 ² Copolímero de nylon-6 y nylon-6,6, p.f. 160°C.
- 5 ³ 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano (90% activo)

En la Tabla IX se ilustran composiciones de la invención con sistemas de curado de azufre y peróxido. Las composiciones se preparan por el método típico, excepto en que la temperatura de mezcla es 180°C y la velocidad de mezcla es 150 rpm hasta que la resina de nylon funde, tras lo cual la velocidad de mezcla es 80 rpm. La temperatura de moldeo es 220°C. El material 1 es un control que no contiene agente de curado. El material 2 ilustra una composición preparada con un sistema de curado de azufre, acelerado. El material 3 ilustra una composición preparada usando un sistema de curado de m-fenilen-bis-maleimida activada. El material 4 ilustra una composición con un agente de curado de peróxido. Las composiciones de los materiales 2, 3 y 4 son elastómeros termoplásticos, y presentaron propiedades mejoradas.

20 Aunque la invención se ha ilustrado por ejemplos típicos, no está limitada a ellos. Se pueden hacer cambios y modificaciones de los ejemplos de la invención aquí elegidos para fines de exposición, que no constituyen separación del espíritu y ámbito de la invención.

25

30



REIVINDICACIONES

1
5
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 susceptible de ser tratada como un termoplástico y un elastómero, que comprende triturar y hacer reaccionar con un agente de curado para el caucho, una mezcla de (a) resina de poliamida termoplástica en cantidad suficiente para impartir carácter termoplástico hasta 50 por ciento en peso de la composición, (b) caucho, siendo el caucho un homopolímero de 1,3-butadieno, un copolímero de 1,3-butadieno copolimerizado con estireno, vinyl-piridina, acrilonitrilo o metacrilonitrilo, o mezclas de ellos, en cantidad suficiente para impartir elasticidad tipo caucho hasta el 80 por ciento en peso de la composición, y (c) opcionalmente, plastificante de resina de poliamida en cantidad que no exceda del peso de resina, donde el peso total del caucho y plastificante no excede del 80 por ciento en peso de la composición, efectuándose la reacción de curado hasta un grado en que el contenido de gel del caucho es al menos 80%.

20
25
30 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la mezcla es 20-50 partes en peso de la resina de poliamida termoplástica, y 80-50 partes en peso del caucho.

1 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, en
el que el caucho se reticula en magnitud tal que la composi-
ción contenga no más de aproximadamente cuatro por ciento en
5 peso de caucho extraíble a temperatura ambiente, o que la
densidad de reticulación, determinada en el mismo caucho que
hay en la composición, sea mayor que aproximadamente 3×10^{-5}
moles por ml de caucho.

 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, en
el que el caucho se reticula en magnitud tal que la densi-
10 dad de reticulación del caucho sea al menos aproximadamente
 5×10^{-5} moles por ml.

 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, en
el que el caucho se reticula en magnitud tal que contiene
no más de aproximadamente cuatro por ciento en peso de cau-
15 cho extraíble.

 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, en
el que el caucho es un copolímero de 1,3-butadieno y acril-
lonitrilo.

 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, en
20 el que la resina de poliamida es una poliamida lineal cris-
talina derivada de ácido divalente y diamina.

 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, en
el que la mezcla se tritura a la temperatura de reticulación,
hasta que el caucho se reticula.

25 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, en
el que la mezcla comprende aproximadamente 20 a aproxima-
damente 45 partes en peso de resina de poliamida, y aproxima-
damente 80 a aproximadamente 55 partes en peso de caucho.

30 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, en
el que la reacción es continuada hasta que la composición

1 tiene una resistencia a la tracción al menos 50% mayor que la de la composición que no ha reaccionado.

5 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, en el que la resina de poliamida es una polilactama lineal cristalina.

12^a.- Procedimiento según la reivindicación 11^a, en el que la resina de poliamida es policaprolactama.

13^a.- Procedimiento según la reivindicación 5^a, en el que el caucho es un homopolímero de 1,3-butadieno.

10 14^a.- Procedimiento según la reivindicación 13^a, en el que la mezcla comprende aproximadamente 20 a aproximadamente 45 partes en peso de resina de poliamida y aproximadamente 80 a aproximadamente 55 partes en peso de caucho.

15 15^a.- Procedimiento según la reivindicación 14^a, en el que la reacción es continuada hasta que la composición tiene una resistencia a la tracción al menos 50% mayor que la de la composición que no ha reaccionado.

16^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, en el que el caucho es caucho de nitrilo autocurado.

20 17^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que la mezcla contiene 10-30 por ciento en peso de plastificante de resina.

25 18^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, en el que la mezcla contiene 10-30 por ciento en peso de plastificante de resina.

19^a.- Procedimiento para preparar una composición susceptible de ser tratada como un termoplástico y un elastómero.

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

1

Esta Memoria consta de CUARENTA Y CINCO hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23.ABR 1977

P.A.

5

Escritorio de Elizabeta
Por Poder.

10

15

20

25

30

VAL.-