



ESPAÑA

19 ES	11 21	NÚMERO <b>459688</b>	10 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION 10-6-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 695.021	11-6-76	EE.UU.

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

54 TITULO DE LA INVENCION  "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION TERMOPLAS TICA".
--

71 SOLICITANTE (S) MONSANTO COMPANY	(43-51-097/A SP)
--	------------------

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

72 INVENTOR (ES) AUBERT YAUCHER CORAN y RAMAN PURUSHOTTAMDAS PATEL
---

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	(P.- 65.817)
---	--------------

lfg

1           Esta invención se refiere a composiciones termo-  
plásticas y, más particularmente, a composiciones termo-  
plásticas que comprenden mezclas de poliéster y caucho re-  
ticulado.

5

#### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los termoplásticos son composiciones que pueden  
moldearse o conformarse de otro modo y reprocesarse a tem-  
10 peraturas superiores a su punto de fusión o de reblandeci-  
miento. Los elastómeros termoplásticos (elastoplásticos)  
son materiales que exhiben propiedades tanto termoplásti-  
cas como elastómeras, es decir, los materiales se tratan  
como termoplásticos pero tienen propiedades físicas simi-  
15 lares a las de los elastómeros. Pueden formarse artículos  
conformados de elastómeros termoplásticos por extrusión,  
moldeo por inyección o moldeo por compresión sin la etapa  
de curado que lleva tiempo, requerida con los vulcanizados  
convencionales. La eliminación del tiempo requerido para  
20 efectuar la vulcanización proporciona ventajas de fabrica-  
ción significativas. Además, los elastómeros termoplásti-  
cos pueden reprocesarse sin la necesidad de recuperación  
y, además, muchos termoplásticos pueden soldarse térmica-  
mente.

25

#### RESUMEN DE LA INVENCION

Se ha descubierto que las composiciones que com-  
prenden mezclas de poliésteres cristalinos lineales, ter-  
30 moplásticos y ciertos cauchos reticulados exhiben propie-

1 dades útiles, propiedades que varían dependiendo de la pro-  
porción de poliéster cristalino, lineal, y de caucho reti-  
culado en la composición. Las composiciones que contienen  
5 poliéster cristalino, lineal y caucho reticulado, son com-  
posiciones termoplásticas moldeables, que exhiben resisten-  
cia mejorada y mayor rigidez que las composiciones simila-  
res que contienen caucho substancialmente no reticulado.  
Las composiciones que comprenden menos de 50% en peso de  
dicho poliéster cristalino, lineal, son elastoplásticas,  
10 es decir, exhiben propiedades elastómeras pero son aún pro-  
cesables como un termoplástico. Las composiciones que con-  
tienen poliéster cristalino, lineal y un plastificante li-  
quido, son también elastoplásticas aunque el peso del poliés-  
ter exceda el peso del caucho reticulado, siempre que el  
15 poliéster cristalino, lineal, comprende no más de 50% en  
peso de la composición, que el peso del plastificador no  
exceda del peso del poliéster y que el peso total del cau-  
cho reticulado y el plastificante, no excedan de 85% en pe-  
so de la composición.

20 Una composición termoplástica de la invención com-  
prende una mezcla de poliéster cristalino, lineal, termo-  
plástico y caucho reticulado, en un grado tal que el con-  
tenido de gel del caucho es por lo menos aproximadamente  
80%, siendo el caucho un homopolímero de 1,3-butadieno, un  
25 copolímero de 1,3-butadieno copolimerizado con estireno,  
vinilpiridina, acrilonitrilo o metacrilonitrilo, un polí-  
mero natural o sintético de isopreno, un polímero de ureta-  
no o un copolímero de o dos más alfa-monocolefinas opcional-  
mente copolimerizadas con una pequeña cantidad de dieno o  
30 una mezcla de los mismos, encontrándose dicho caucho reti-

1 culado en una cantidad que no excede de 85% de la composi-  
ción. Generalmente, las composiciones termoplásticas con-  
tienen por lo menos aproximadamente 5% en peso de caucho  
reticulado. Las composiciones termoplásticas preferidas  
5 contienen no más de 75% en peso de poliéster. Las compo-  
siciones termoplásticas más preferidas contienen no más de  
60% en peso de poliéster.

Las composiciones elastoplásticas de conformidad  
con esta invención son composiciones que comprenden mezclas  
10 de (a) poliéster cristalino, lineal, termoplástico, en una  
cantidad suficiente para impartir carácter termoplástico,  
hasta 50% en peso de la composición, (b) el caucho reticu-  
lado en un grado tal que el contenido de gel del caucho es  
por lo menos de aproximadamente 80%, siendo el caucho un  
15 homopolímero de 1,3-butadieno, un copolímero de 1,3-buta-  
dieno copolimerizado con estireno, vinilpiridina, acril-  
nitrilo o metacrilonitrilo, un polímero natural o sintéti-  
co de isopreno, un polímero de uretano o un copolímero de  
dos o más alfa-monocolefinas opcionalmente copolimerizadas  
20 con una pequeña cantidad de dieno o una mezcla de los mis-  
mos, en una cantidad suficiente para impartir elasticidad  
similar a la del caucho, hasta 85% en peso respecto a la  
composición y, (c) opcionalmente, un plastificante en una  
cantidad que no excede el peso del poliéster, en donde el  
25 peso total del caucho y plastificante no excede de 85% con  
respecto a la composición, las cuales composiciones son  
procesables como termoplásticos y son elastómeras. Las com-  
posiciones elastoplásticas preferidas de la invención com-  
prenden mezclas en las cuales la cantidad de caucho excede  
30 la cantidad de poliéster, particularmente mezclas de (a)

1 aproximadamente 20 a 50 partes en peso de poliéster termo-  
plástico y (b) aproximadamente 80 a 50 partes en peso de  
caucho por 100 partes totales en peso de poliéster y cau-  
cho. Las composiciones más preferidas comprenden mezclas  
5 de aproximadamente 20 a 45 partes en peso del poliéster y  
aproximadamente 80 a 55 partes en peso del caucho por 100  
partes totales en peso de poliéster y caucho. Las composi-  
ciones elastoplásticas son elastómeras; todavía, son pro-  
cesables como termoplásticos aunque el caucho esté reticu-  
10 lado hasta un punto en el cual es por lo menos 80% insoluble  
en un solvente orgánico para el caucho no vulcanizado.  
Además, retienen el carácter termoplástico aún cuando el  
caucho esté reticulado en el grado en que el caucho sea  
esencialmente insoluble por completo. Las proporciones re-  
15 lativas indicadas de poliéster y caucho son necesarias pa-  
ra proporcionar suficiente caucho para dar composiciones  
elastómeras y para proporcionar suficiente poliéster para  
dar carácter termoplástico. Cuando la cantidad de caucho  
excede de aproximadamente 85 partes en peso por 100 partes  
20 en peso total de poliéster y caucho, se encuentra presente  
insuficiente poliéster para proporcionar una fase continua  
y la composición no es termoplástica. Cuando la cantidad  
de caucho, en ausencia de plastificante, cae por debajo de  
aproximadamente 50 partes en peso por 100 partes del peso  
25 total de poliéster y caucho, o cuando la cantidad de poliés-  
ter excede de 50% de la composición, se obtienen composi-  
ciones duras, rígidas, que tienen rigidez reducida. Las  
mezclas de la invención se consideran como que comprenden  
partículas microscópicas de caucho reticulado dispersadas  
30 a través de una matriz de poliéster, continua. Las compo-

1 siciones especialmente preferidas de la invención compren-  
den caucho de nitrilo reticulado. Las composiciones carac-  
terizadas por rigidez mejorada, según está representada por  
(RT)<sup>2</sup>/E, en donde RT es la resistencia a la tracción y E es  
5 el módulo de Young, contienen menos de 50% en peso de poli-  
éster.

Como se indica, los elastómeros termoplásticos de  
la invención son composiciones similares al caucho en que  
la porción de caucho de la mezcla está reticulada a un con-  
10 tenido de gel de 80% o más o una densidad de reticulación  
de  $3 \times 10^{-5}$  o más moles de reticulación selectivos por ml  
de caucho. El procedimiento apropiado para valorar el gra-  
do de curado depende de los ingredientes particulares pre-  
sentes en las mezclas. Las propiedades de las composicio-  
15 nes pueden mejorarse por reticulación adicional del caucho  
hasta que se cure de manera esencialmente completa, el cual  
estado de curado es indicado por un contenido de gel de 96%  
o más. Sin embargo, en relación con esto, no siempre es un  
criterio necesario de un producto cuidadosamente curado la  
20 gelificación completa, de por ejemplo, 96% o más, debido a  
las diferencias en el peso molecular, la distribución del  
peso molecular y otras variables entre los cauchos diénicos,  
que incluyen la determinación del gel. La determinación de  
la densidad de reticulación del caucho es un medio alterna-  
25 tivo para determinar el estado de curado de los vulcaniza-  
dos, pero debe determinarse indirectamente debido a que la  
presencia del poliéster interfiere con la determinación.  
Consecuentemente, el mismo caucho presente en la mezcla se  
trata bajo condiciones con respecto al tiempo, temperatura  
30 y cantidad de agente de curado, que dan como resultado un

1 producto totalmente curado según se demuestra por su den-  
sidad de reticulación, y dicha densidad de reticulación es  
asignada a la mezcla similarmente tratada. En general,  
una densidad de reticulación efectiva de aproximadamente  
5  $7 \times 10^{-5}$  o más moles (número de reticulaciones dividido por  
el número de Avogadro) por ml de caucho, es representativa  
de los valores para caucho de nitrilo totalmente curado,  
pero sin embargo, este valor puede ser tan bajo como apro-  
ximadamente  $5 \times 10^{-5}$ , especialmente para caucho de polibu-  
10 tadieno o para caucho de polibutadieno-estireno. Un efec-  
to de curar la composición es la mejora muy substancial en  
las propiedades mecánicas, y cuya mejora se refiere direc-  
tamente a sus usos prácticos. Sorprendentemente, las com-  
posiciones elastómeras de alta resistencia son aún termo-  
15 plásticas en comparación con los elastómeros termoestables.

Los cauchos vulcanizables, aunque son termoplás-  
ticos en el estado no vulcanizado, están normalmente clasi-  
ficados como termoestables debido a que sufren el procedi-  
miento de termoestabilización en un estado no procesable.  
20 Los productos de la presente invención, aunque procesables,  
se preparan a partir de mezclas de caucho y poliéster que  
son tratadas bajo condiciones de tiempo y temperatura para  
reticular el caucho, o son tratadas con agentes de curado  
en cantidades y bajo condiciones de tiempo y temperatura  
25 conocidas, para dar productos curados de curados estáticos  
del caucho en moldes y, en realidad, el caucho ha sufrido  
gelificación hasta un grado característico del caucho some-  
tido a un tratamiento similar solo. Las termoestabiliza-  
ciones se evitan en las composiciones de la invención mas-  
30 ticando y curando simultáneamente las mezclas. Así pues,

1. Las composiciones termoplásticas de la invención se preparan preferiblemente mezclando una mezcla de caucho, poliéster y agentes de curado, cuando se requieran, masticando después la mezcla a una temperatura suficiente para efectuar la formación de reticulación, usando equipo de masticado convencional, por ejemplo un mezclador de Banbury, un mezclador de Brabender o ciertos extrusores-mezcladores. El poliéster y el caucho se mezclan a una temperatura suficiente para reblandecer el poliéster o, más comúnmente, a una temperatura por encima de su punto de fusión. Después de que el poliéster y el caucho se mezclan íntimamente, si es necesario se agrega el agente de curado. El calentamiento y la masticación a temperaturas de vulcanización son generalmente adecuados para completar la formación de la reticulación en unos pocos minutos o menos, pero si se desean tiempos más cortos, pueden usarse temperaturas más altas. Una escala adecuada de temperaturas para formación de reticulación es de aproximadamente la temperatura de fusión del poliéster a la temperatura de descomposición del caucho, la cual escala es comúnmente de aproximadamente 150°C a 270°C, variando en cierto grado la temperatura máxima, dependiendo del tipo de caucho, la presencia de anti-degradantes y el tiempo de mezclado. Típicamente, la escala es de aproximadamente 160°C a 250°C. Una escala preferida de temperaturas es de aproximadamente 180°C a aproximadamente 230°C. Para obtener composiciones termoplásticas, es importante que el mezclado continúe sin interrupción hasta que ocurra reticulación. Si se permite una reticulación apreciable después de que se ha detenido el mezclado, puede obtenerse una composición termoestable, no procesa-

1 ble. Unos cuantos experimentos sencillos dentro de la ex-  
periencia de la técnica, utilizando los cauchos disponibles  
y sistema de curado disponibles, serán suficientes para de-  
terminar su aplicabilidad para la preparación de los pro-  
5 ductos mejorados de esta invención. Para información adi-  
cional sobre procedimientos de reticulación dinámica, véa-  
se Gessler y Haslett, patente de los Estados Unidos  
3.037.954.

Pueden emplearse métodos diferentes de la vulca-  
10 nización dinámica de mezclas de caucho/poliéster para pre-  
parar las composiciones de la invención. Por ejemplo, el  
caucho puede vulcanizarse completamente en ausencia del po-  
liéster, ya sea dinámica o estáticamente, pulverizarse, y  
mezclarse con el poliéster a una temperatura superior al  
15 punto de fusión o de reblandecimiento del poliéster. Siem-  
pre que las partículas de caucho reticulado sean pequeñas,  
estén bien dispersadas y en una concentración apropiada,  
las composiciones dentro de la invención se obtienen fácil-  
mente mezclando el caucho reticulado y el poliéster. Con-  
20 secuentemente, el término "mezclas" representa que una mez-  
cla comprende partículas pequeñas, bien dispersadas, de  
caucho reticulado. Una mezcla que se encuentra fuera de  
la invención debido a que contiene partículas de caucho de-  
ficientemente dispersadas o demasiado grandes, puede tritu-  
25 rarse mediante molienda en frío (para reducir el tamaño de  
partícula por debajo de aproximadamente 50 micras) prefe-  
riblemente por debajo de 20 micras y muy preferiblemente  
por debajo de 5 micras. Después de trituración o pulveri-  
zación suficiente, se obtiene una composición de la inven-  
30 ción. Frecuentemente, el caso de la dispersión deficiente

1 o de partículas de caucho demasiado grandes, es visiblemente  
obvio a simple vista y observable en una lámina moldeada.  
Esto es especialmente cierto en ausencia de pigmentos  
y cargas. En tal caso, la pulverización y remoldeo dan una  
5 lámina en la cual los agregados de partículas de caucho o  
partículas grandes no son obvios o son mucho menos obvios  
a simple vista si las propiedades mecánicas están grandemen-  
te mejoradas.

Las composiciones de la invención son todas pro-  
10 cesables en un mezclador interno, a productos que, por trans-  
ferencia a temperaturas superiores a los puntos de reblandeci-  
miento o cristalización de la fase de poliéster, en los  
rodillos rotatorios de un molino de caucho, forman láminas  
continuas. Las láminas son reprocesables en un mezclador  
15 interno, después de alcanzar temperaturas superiores a los  
puntos de reblandecimiento o de fusión de la fase de poliés-  
ter. El material se transforma de nuevo al estado plásti-  
co (estado fundido de la fase de poliéster) pero después  
de pasar el producto fundido a través de los rodillos del  
20 molino de caucho, se forma de nuevo una lámina continua.  
Además, una lámina de composición termoplástica de esta in-  
vención puede cortarse en piezas y moldearse por compresión  
para dar una sola lámina lisa con unión o fusión completas  
entre las piezas. Es en el sentido anterior en el que se  
25 deberá comprender aquí "termoplástico". Además, las compo-  
siciones elastoplásticas de la invención son procesables  
adicionalmente hasta el grado en que los artículos pueden  
formarse de las mismas por extrusión o moldeo por inyección.

Si la determinación de los materiales extraíbles  
30 es una medida apropiada del estado de curado, se produce

1 una composición termoplástica mejorada reticulando una mez-  
cla hasta el grado en que la composición contenga no más  
de aproximadamente 20% en peso de los materiales extraíbles  
de caucho a temperatura ambiente, mediante un disolvente  
5 que disuelve el caucho no curado, y preferiblemente hasta  
el grado en que la composición contenga menos de 4% en pe-  
so de materia extraíble y muy preferiblemente menos de 2%  
en peso de materia extraíble. En general, con caucho no  
autocurable, mientras menos materia extraíble haya, mejo-  
10 res serán las propiedades, mientras que, con el caucho au-  
tocurable, se obtienen propiedades respetables con materia  
extraíble en un porcentaje tan alto como 20%, pero ya sea  
con el caucho no autocurable o con el caucho autocurable,  
las composiciones preferibles comprenden bajas cantidades  
15 de caucho extraíble. El contenido de gel reportado como  
porcentaje de gel, se determina mediante el procedimiento  
de la patente de E.U.A., 3.203.937, que comprende determi-  
nar la cantidad de polímero insoluble empapando la muestra  
durante 48 horas en un disolvente para el caucho, a tempe-  
20 ratura ambiente, y tratando el residuo secado y haciendo  
correcciones adecuadas con base en el conocimiento de la  
composición. De tal manera, se obtienen pesos iniciales  
y finales corregidos, substrayendo del peso inicial, el  
peso de los componentes solubles, diferentes del caucho,  
25 tales como agentes extendedores, plastificantes y componen-  
tes de poliéster solubles en el disolvente orgánico. Cua-  
lesquiera pigmentos insolubles, cargas, etc., se substraen  
tanto del peso inicial como del peso final.

30 Para emplear la densidad de reticulación como la  
medida del estado de curado que caracteriza las composicio-

1 nes termoplásticas mejoradas, las mezclas se reticulan en  
una extrusión tal que corresponda a la reticulación del  
mismo caucho como en la mezcla estáticamente reticulada ba-  
5 jo fusión en un molde, con cantidades tales del mismo agen-  
te de curado, que está presente como en la mezcla y bajo  
tales condiciones de tiempo y temperatura que dé una densi-  
dad de reticulación efectiva mayor que aproximadamente  
3 x 10<sup>-5</sup> moles/ml de caucho y preferiblemente más de apro-  
ximadamente 5 x 10<sup>-5</sup> o aún muy preferiblemente 1 x 10<sup>-4</sup> mo-  
10 les/ml de caucho. La mezcla se reticula luego dinámicamen-  
te bajo condiciones similares (con la misma cantidad de  
agente de curado, cuando está presente, con base en el con-  
tenido de caucho de la mezcla) a las requeridas para el cau-  
cho solo. La densidad de reticulación así determinada pue-  
15 de considerarse como una medida de la cantidad de vulcani-  
zación que da los termoplásticos mejorados. Sin embargo,  
no debe suponerse, del hecho de que la cantidad de agente  
de curado está basada en el contenido de caucho de la mez-  
cla y es aquella cantidad la que da con el caucho solo la  
20 densidad de reticulación anteriormente mencionada, que el  
agente de curado no reacciona con el poliéster o que no hay  
reacción entre el poliéster y el caucho. Pueden involucrar-  
se reacciones altamente significativas pero de extensión  
limitada. Sin embargo, la suposición de que la densidad  
25 de reticulación determinada como se describió provee una  
aproximación útil de la densidad de reticulación de las com-  
posiciones elastoplásticas, es consistente con las propie-  
dades termoplásticas y con el hecho de que puede separarse  
una proporción grande del poliéster de la composición, por  
30 extracción con un disolvente para el poliéster, tal como una

1 mezcla 60/40 de fenol/tetracloroetano, como un disolvente para los politereftalatos.

La densidad de reticulación del caucho es determinada por un disolvente en equilibrio que se hincha usando la ecuación de Flory-Rehner. Los parámetros de solubilidad de Huggins apropiados para pares de caucho-disolvente usados en el cálculo, se obtuvieron del artículo revisado por Sheehan y Bisio, J. Rubbet Chem. & Tech., 39, 149 (1966). Si el contenido de gel extraído del caucho vulcanizado es bajo, es necesario usar la corrección de Bueche, en donde el término  $v_r^{1/3}$  se multiplica por la fracción de gel (% de gel/100). La densidad de reticulación es la mitad de la densidad de la cadena de red efectiva  $\nu$  determinada en ausencia del poliéster. La densidad de reticulación de las mezclas vulcanizadas, por lo tanto, deberá comprenderse de aquí en adelante que se referirá al valor determinado sobre el mismo caucho que en la mezcla, de la manera descrita. Las composiciones preferidas satisfacen ambas medidas anteriormente descritas del estado de curado, es decir, por estimación de la densidad de reticulación y el porcentaje de caucho extraíble.

El caucho satisfactorio para la práctica de la invención comprende esencialmente un polímero similar al caucho, no cristalino, al azar, seleccionado del grupo que consiste de un homopolímero de 1,3-butadieno, un copolímero de 1,3-butadieno polimerizado con estireno, vinilpiridina, acrilonitrilo o metacrilonitrilo, polímeros naturales o sintéticos de isopreno, polímero de uretano y polímeros de dos o más alfa-monocolefinas opcionalmente polimerizadas con una pequeña cantidad de dieno o mezclas de las mismas.

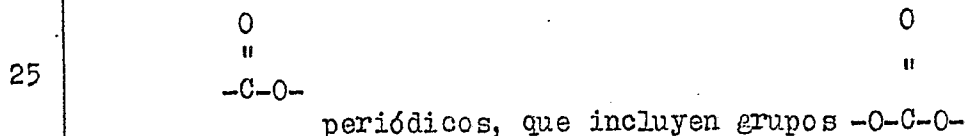
1 El caucho de copolímero monoolefínico adecuado  
comprende esencialmente copolímero de caucho, no cristali-  
no, de dos o más alfa-monoolefinas, preferiblemente copoli-  
merizado con por lo menos un polieno, usualmente un dieno.  
5 Sin embargo, puede usarse el caucho de copolímero monoole-  
fínico saturado, comúnmente denominado caucho de "EPM",  
por ejemplo, copolímeros de etileno y propileno. Compre-  
den ejemplos de caucho de copolímero de monoolefinas insa-  
turdadas, comúnmente denominado caucho "EPDM", que son sa-  
10 tisfactorias, en productos de la polimerización de monóme-  
ros que comprenden dos monoolefinas, generalmente etileno  
y propileno, y una pequeña cantidad de dieno no conjugado.  
Las alfa-monoolefinas adecuadas se ilustran por la fórmula  
 $CH_2 = CHR$ , en donde R es hidrógeno o alquilo de 1 a 12 áto-  
15 mos de carbono, ejemplos de los cuales incluyen etileno,  
propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 2-metil-1-prope-  
no, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 3,3-dimetil-1-  
-buteno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 5-metil-1-hexeno, 1,4-  
-etil-1-hexeno, y otros. Los dienos no conjugados, satis-  
20 factorios, incluyen dienos de cadena recta como 1,4-hexa-  
dieno, dienos cíclicos tales como ciclooctadieno y dienos  
cíclicos unidos en puente tales como etiliden-norborneno.  
Los cauchos comercialmente disponibles adecuados para la  
práctica de la invención, se describen en Rubber World Blue  
25 Book, 1975 Edition, Materials and Compounding Ingredients  
for Rubber, como sigue: caucho de EPM y EPDM páginas 403,  
406-410, Caucho de Nitrilo, páginas 416-430, Caucho de Po-  
libutadieno, páginas 431-432, Caucho de Poliisopreno, pá-  
ginas 439-440, Caucho de Estireno-Butadieno, páginas 452-  
30 460, y Caucho de Uretano, páginas 463-466. Se prefieren

1 Los copolímeros de 1,3-butadieno y aproximadamente 15 a 60%  
de acrilonitrilo, comúnmente denominado caucho de nitrilo.  
Los cauchos de nitrilo tanto autocurables como no autocura-  
bles, son adecuados en la práctica de la invención. El  
5 caucho de nitrilo no autocurable como su nombre lo indica,  
requiere la presencia de agentes de curado para la reticu-  
lación del caucho bajo las temperaturas de tratamiento,  
hasta el grado en que el contenido de gel del caucho sea  
por lo menos de aproximadamente 80% o más. El caucho de  
10 nitrilo autocurable, como su nombre lo indica, se reticu-  
lará bajo las temperaturas de tratamiento en ausencia de  
agentes de curado (diferentes de los agentes de curado que  
pueden estar inherentemente presentes) hasta el grado en  
que el contenido de gel del caucho sea por lo menos de  
15 aproximadamente 80% o más. Las composiciones de la inven-  
ción que comprenden mezclas en las cuales el componente de  
cauchos es caucho de nitrilo autocurable, exhiben general-  
mente resistencias a la tracción superiores y, consecuen-  
temente, se prefiere. Las mezclas que comprenden caucho  
20 de nitrilo autocurable pueden reticularse además mediante  
el uso de agentes de curado convencionales, como se descri-  
be más adelante, cuyo uso da como resultado generalmente un  
incremento ulterior en la resistencia a la tracción de la  
composición resultante.

25 El hecho de que un caucho de nitrilo sea autocu-  
rable o no autocurable, no depende del contenido de acril-  
nitrilo o de la viscosidad Mooney, pero parece ser una pro-  
piedad inherente de ciertos cauchos. Un medio conveniente  
para determinar si un caucho de nitrilo es autocurable,  
30 comprende masticar el caucho a 225°C en un mezclador de

1 Brabender y observar su tendencia al chamuscado. Los cau-  
 chos de nitrilo autocurables se chamuscan generalmente ba-  
 jo las condiciones anteriormente mencionadas, en dos a tres  
 minutos, mientras que los cauchos no autocurables pueden  
 5 generalmente someterse al tratamiento anterior durante 20  
 minutos o más sin chamuscado. El chamuscado como se usó  
 anteriormente, significa que el caucho pierde su facultad  
 de mantener una masa continua en el mezclador y en lugar  
 de ello se forman terrones en partículas discretas descar-  
 10 gándose algunos de los terrones en partículas de la garga-  
 nta del mezclador si se levanta el ariete mientras se conti-  
 núa el mezclado. El caucho chamuscado o el caucho que ha  
 sido masticado durante 20 minutos como se describió, se va-  
 cía del mezclador, se moldea por compresión a 230°C duran-  
 15 te 5 minutos y el contenido de gel se determina mediante  
 extracción en diclorometano a temperatura ambiente. Un  
 caucho autocurable tendrá un contenido de gel de aproxima-  
 damente 80% o más (peso de masa extraíble de 20% o menos)  
 mientras que, un caucho no autocurable tendrá un contenido  
 20 de gel de menos de 80%.

Los poliésteres termoplásticos adecuados compren-  
 den polímeros sólidos de alto peso molecular, lineales,  
 cristalinos, que tienen grupos



dentro de la cadena polímera. El término "lineal" como se  
 usa en la presente con respecto al poliéster, representa  
 un polímero en el cual los grupos de éster periódicos es-  
 30 tán dentro de la estructura de base polímera y no dependen

1 de la misma, Los poliésteres cristalinos, lineales, que  
tienen un punto de reblandecimiento superior a 50°C, son  
satisfactorios, pero se prefieren poliésteres que tienen un  
punto de reblandecimiento o un punto de fusión superior a  
5 100°, y se prefieren aún en mayor grado los poliésteres que  
tienen un punto de reblandecimiento o un punto de fusión  
de entre 160 y 260°C. Se prefieren poliésteres lineales  
saturados (libres de insaturación olefinica), pero sin em-  
bergo, pueden usarse poliésteres insaturados siempre que  
10 el caucho se reticule antes del mezclado con el poliéster  
o siempre que el caucho se reticule dinámicamente con un  
agente de reticulación que no inducirá significativamente  
la formación de reticulación en el poliéster. Los poliés-  
teres reticulados son insatisfactorios para la práctica de  
15 la invención. Si se permite una formación significativa  
de reticulaciones del poliéster, la composición resultan-  
te no es termoplástica. Muchos poliésteres cristalinos,  
lineales, termoplásticos comercialmente disponibles, pue-  
den emplearse ventajosamente en la práctica de la invención,  
20 o pueden prepararse mediante polimerización de uno o más  
ácidos, anhídridos o ésteres dicarboxílicos o uno o más dio-  
les. Incluyen ejemplos de poliésteres satisfactorios alca-  
nodicarboxilatos de poli(trans-1,4-ciclohexileno)-C<sub>2-6</sub> ta-  
les como (succinato de poli-trans-1,4-ciclohexileno) y adi-  
25 pato de trans-1,4-ciclohexileno, alcanodicarboxilatos de  
poli(cis o trans-1,4-ciclohexanodimetileno)-C<sub>0-2</sub>, tales co-  
mo oxalato de poli-(cis-1,4-ciclohexanodimetileno) y succi-  
nato de poli-(cis-1,4-ciclohexanodimetileno), poli(terefta-  
latos de alquilenos C<sub>2-4</sub>), tales como poli(tereftalato de  
30 etileno) y poli(tereftalato de tetrametileno), poli(isofta-

- 1 latos de alcoholeno -  $C_{2-4}$ ) tales como poli(isoftalato de etileno y poli(isoftalato de tetrametileno), poli(alcanodicarboxilatos de p-fenileno- $C_{1-8}$ ) tales como poli(glutarato de p-fenileno) y poli(adipato de p-fenileno), poli(oxalato de p-xileno), poli(oxalato de o-xileno), poli(tereftalatos de p-fenilendimetileno) y poli(tereftalato de p-fenileno-di-1,4-butadieno), poli(1,2-etilendioxi-4,4'-dibenzoatos de alquileo- $C_{2-10}$ ) tales como poli(1,2-etilendioxi-4,4'-dibenzoatos de etileno), poli(1,2-etilendioxi-4,4'-dibenzoato de tetrametileno) y poli(1,2-etilendioxi-4,4'-dibenzoato de hexametileno), poli(4,4'-dibenzoatos de alquileo- $C_{3-10}$ ) tales como poli(4,4'-dibenzoato de pentametileno), poli(4,4'-dibenzoato de hexametileno) y poli(4,4'-dibenzoato de decametileno), poli(2,6-naftalendicarboxilatos de alquileo- $C_{2-10}$ ) tales como poli(2,6-naftalendicarboxilatos de etileno), poli(2,6-naftalendicarboxilatos de trimetileno) y poli(2,6-naftalendicarboxilatos de tetrametileno), y poli(4,4'-dibenzoatos de alquilensulfonilo- $C_{2-10}$ ) tales como poli(4,4'-dibenzoato de octametilensulfonilo) y poli(4,4'-dibenzoato de decametilensulfonilo). Se describen ejemplos adicionales de poliésteres lineales satisfactorios en Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 11, págs. 68-73 y Korshak & Vinogradova Polyesters, Pergamon Press, Pags. 31-64. Las descripciones de las mismas se incorporan aquí por referencia. Los policarbonatos adecuados se encuentran también comercialmente disponibles. Para poli(éter-co-ftalatos) segmentados, adecuados, véase la página 461, de Rubber World Blue Book anteriormente indicado. Las polilactonas tales como la policaprolactona son satisfactorias en la práctica de la invención. Los po-

1 liéteres preferidos de la invención se derivan de los áci-  
dos dicarboxílicos aromáticos tales como ácidos naftaléni-  
cos o ftálicos. Los poliésteres preferidos son poli(teref-  
talatos de alquileno), especialmente poli(tereftalato de te-  
5 trametileno), o poliftalatos mixtos derivados de dos o más  
glicoles, dos o más ácidos ftálicos, dos o más glicoles y  
dos o más ácidos ftálicos tales como poli(ter-co-isoftala-  
tos de alquileno).

Además, los resultados particulares obtenidos me-  
10 diante el procedimiento de curado dinámico anteriormente  
descrito, son una función del sistema de curado de caucho  
particular seleccionado. Los agentes de curado y los sis-  
temas de curado usados convencionalmente para vulcanizar  
cauchos diénicos, son utilizables para preparar los termo-  
15 plásticos mejorados de la invención. Puede usarse cual-  
quier agente de curado o sistema de curado aplicable para  
la vulcanización de cauchos diénicos en la práctica de la  
invención, por ejemplo, sistemas de peróxido, azida, qui-  
noides o de vulcanización con azufre acelerados. Puede  
20 usarse la combinación de una maleimida y un acelerador de  
peróxido o de disulfuro. Para el sistema de curado y agen-  
tes de curado satisfactorios, se hace referencia a las co-  
lumnas 3-4 de la patente de E.U.A. 3.806.558, de Fisher,  
la cual descripción se incorpora aquí por referencia. Se  
25 usan cantidades suficientes de agentes de curado, cuando es  
necesario, para reticular el caucho con el fin de lograr un  
contenido de gel de 80% o más. Deben evitarse cantidades  
excesivas de agentes de curado, debido a que a cantidades  
superiores a la cantidad necesaria para satisfacer el cura-  
do, el caucho puede dar como resultado una disminución de  
30

1 las propiedades, por ejemplo, una reducción en el alarga-  
miento a la rotura. Se usan ventajosamente agentes de cu-  
rado de peróxido en cantidades reducidas, junto con otros  
agentes de curado tales como azufre o bis-maleimida, siem-  
5 pre que la cantidad total de agentes de curado sea sufi-  
ciente para vulcanizar totalmente el caucho. Es también  
utilizable radiación de alta energía como medio de curado.

Los sistemas de curado que comprenden polifenilen-  
bis-maleimida, opcionalmente con un activador de peróxido,  
10 son especialmente recomendados. También, son particular-  
mente recomendados los sistemas de curado a base de azufre  
eficientes o semieeficientes, que comprenden altos regíme-  
nes de acelerador-azufre en comparación con los sistemas  
de curado a base de azufre convencionales, en donde la can-  
15 tidad de azufre excede de la cantidad de acelerador.

Un aspecto de la invención comprende agregar un  
plastificante líquido a la mezcla, el cual plastificante  
se extiende a toda la escala de proporciones de poliéster  
a caucho en la composición, mientras que retiene aún la  
20 elastoplasticidad. Por ejemplo, sin plastificante, el pe-  
so de poliéster no puede exceder el peso del caucho sin  
perder la elasticidad similar a la del caucho, mientras  
que, con plastificante, el peso de poliéster puede exceder  
del peso de caucho en tanto la cantidad de poliéster no  
25 comprenda más de 50% en peso de la composición total y el  
peso de plastificante no exceda el peso del poliéster. Ge-  
neralmente, la cantidad de plastificante, cuando está pre-  
sente, es de entre 10 a 30% en peso de la composición to-  
tal. Puede usarse cualquier plastificante de poliéster.  
30 Los plastificantes adecuados incluyen ésteres de ftalato

1 tales como ftalato de dicitclohexilo, ftalato de dimetilo,  
ftalato de dioctilo, ftalato de butilbencilo, ftalato de  
bencilo, fosfatos tales como fosfato de tributoxietilo,  
5 fosfato de tributilo, fosfato de tricresilo, fosfato de  
cresildifenilo, fosfato de 2-etilhexiloifenilo, fosfato de  
isodecildifenilo y fosfato de trifenilo, glicolatos de fta-  
lilo tales como glicolato de butilftalilbutilo y glicolato  
de metiletilo, sulfonamidas tales como N-ciclohexil-p-to-  
10 luensulfonamida, N-etil-o,p-toluensulfonamida, o,p-toluen-  
sulfonamida y o-toluensulfonamida y aceites extendedores  
para cauchos de hidrocarburo.

Otro aspecto de la invención comprende agregar  
un antidegradante de caucho a la mezcla antes de la vulca-  
nización dinámica. La presencia de un antidegradante de  
15 caucho protege la mezcla de la degradación térmica y/o por  
oxidación, dando como resultado composiciones con propieda-  
des superiores. Preferiblemente, el antidegradante de cau-  
cho se añade prematuramente en el ciclo de mezclado, y muy  
preferiblemente, para mayor efectividad, el antidegradante  
20 se convierte en carga madre con el caucho y una porción de  
la carga madre de caucho-antidegradante se mezcla con el  
poliéster. El poliéster se funde después y, después del  
mezclado completo, la composición se cura dinámicamente co-  
mo se describió anteriormente. Para antidegradantes de  
25 caucho adecuados, se hace referencia a Rubber World Blue  
Book, páginas 107-140.

Las propiedades de las composiciones termoplásti-  
cas de esta invención pueden modificarse, ya sea antes o  
después de la vulcanización, por adición de ingredientes  
30 que son convencionales en la formulación de caucho diénico,

1 poliéster y mezclas de los mismos. Incluyen ejemplos de ta-  
les ingredientes, negro de humo, sílice, dióxido de titanio,  
pigmentos coloreados, arcilla, óxido de zinc, ácido esteá-  
rico, aceleradores, agentes de vulcanización, azufre, esta-  
5 bilizadores, antidegradantes, auxiliares de tratamiento,  
adhesivos, suministradores de adherencia, plastificantes de  
caucho, cera, inhibidores de prevulcanización, fibras dis-  
continuas, tales como fibras de celulosa de madera y acei-  
tes extendedores. La adición de negro de humo, plastifican-  
10 te de caucho o ambos, preferiblemente antes de la vulcani-  
zación dinámica, se recomienda particularmente. Preferible-  
mente, el negro de humo y/o el plastificante de caucho se  
transforman en la carga madre con el caucho, y la carga ma-  
dre se mezcla con el poliéster. El negro de humo mejora la  
15 resistencia a la tracción y el plastificante de caucho puede  
mejorar la resistencia al hinchamiento por aceite, la esta-  
bilidad térmica, la histéresis, el costo y la fijación per-  
manente de las composiciones elastoplásticas. Los aceites  
extendedores aromáticos, naftalénicos y parafínicos son  
20 plastificadores para los cauchos de tipo de polibutadieno y  
butadieno-vinilareno. Los plastificantes pueden también me-  
jorar la procesabilidad. Para aceites extendedores adecuados,  
se hace referencia a Rubber World Blue Book, anteriormente  
indicado, páginas 145-190. La cantidad de aceite extendedor  
25 agregada depende de las propiedades deseadas, el límite su-  
perior dependiendo de la compatibilidad del aceite particu-  
lar y de los ingredientes mezclados, el cual límite es ex-  
cedido cuando ocurre exudación excesiva del aceite extende-  
dor. Típicamente, se agregan de 5 a 75 partes en peso de  
30 aceite extendedor por 100 partes en peso de caucho y poliés-

1 ter. Comúnmente, se agregan aproximadamente 10 a 60 partes  
en peso de aceite extendedor por 100 partes en peso de cau-  
cho en la mezcla, y se prefieren cantidades de aproximada-  
mente 20 a 25 partes en peso de aceite extendedor por 100  
5 partes en peso de caucho. Las adiciones típicas de negro de  
humo comprenden aproximadamente 20 a 100 partes en peso de  
negro de humo por 100 partes en peso de caucho y usualmente  
de aproximadamente 25 a 60 partes en peso de negro de humo  
por 100 partes en peso totales de caucho y aceite extendedor.  
10 La cantidad de negro de humo que puede usarse depende, por  
lo menos en parte, del tipo de negro y de la cantidad de  
aceite extendedor que se va a usar. La cantidad de aceite  
extendedor depende, por lo menos en parte, del tipo de cau-  
cho. Si se usa caucho de nitrilo, se usan comúnmente plasti-  
15 ficadores de tipo de poli(cloruro de vinilo) en lugar de  
los aceites extendedores.

Las composiciones termoplásticas de la invención  
son útiles para hacer una variedad de artículos tales como  
llantas, mangueras, bandas, empaquetaduras, molduras y par-  
20 tes moldeadas. Son particularmente útiles para hacer artícu-  
los mediante técnicas de extrusión, moldeo por inyección y  
moldeo por compresión. Las composiciones de la invención son  
también útiles para mezclarse con termoplásticos, particular-  
mente poliésteres. Las composiciones de la invención se mez-  
25 clan con termoplásticos usando equipo de mezclado convencio-  
nal. Las propiedades de la mezcla dependen de las proporcio-  
nes. Generalmente, la cantidad es tal que la mezcla contie-  
ne suficiente caucho reticular para obtener el efecto deseado.

Las propiedades de esfuerzos-deformación de las  
30 composiciones se determinan de conformidad con los procedi-

1 mientos de ensayo establecidos en ASTM D638 y ASTM D1566.  
Una rigidez aproximada se calcula mediante una ecuación de  
Griffith abreviada  $(RT)^2/E$  (RT = resistencia a la tracción,  
E = módulo de Young). Para un análisis detallado, debe ha-  
5 cerse referencia a Fracture, editado por H. Liebowitz, pu-  
blicado por Academic Press, New York, 1972, Ch. 6, Fracture  
of Elastomers por A. N. Gent. El término "elastómero"  
según se usa en la presente y en las reivindicaciones, re-  
presenta una composición que posee la propiedad de retraer-  
10 se forzosamente en un minuto a menos del 60% de su longitud  
original después de ser estirada a temperatura ambiente al  
doble de su longitud y mantenida durante un minuto antes de  
ser liberada. Las composiciones especialmente preferidas  
de la invención son composiciones similares al caucho que  
15 tienen valores de fijación a la tracción de aproximadamen-  
te 50% o menos, las cuales composiciones satisfacen la de-  
finición para el caucho como es definido por las normas  
ASTM, V. 28, página 756 (D1566). Las composiciones prefe-  
ridas son composiciones similares al caucho que tienen una  
20 dureza Shore D de 60 ó menos o un módulo al 100% de 180  
kg/cm<sup>2</sup> o menos, o un módulo de Young inferior a 2500  
kg/cm<sup>2</sup>.

#### DESCRIPCION DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

25 Un procedimiento típico para la preparación de  
composiciones de la invención comprende mezclar en las pro-  
porciones indicadas, caucho y poliéster en un mezclador  
de Brabender con una temperatura de baño de aceite como se  
30 indica, durante un tiempo suficiente, usualmente de entre

1 2 a 6 minutos, para fundir el poliéster y para formar una  
mezcla. Posteriormente, la temperatura de la mezcla debe-  
rá comprenderse que es la temperatura del baño de aceite  
5 con el reconocimiento de que la temperatura real de la mez-  
cla puede variar. Se agregan agentes de curado, si es ne-  
cesario, para reticular el caucho, y se continúa el mez-  
clado hasta que se alcanza una consistencia de Brabender  
máxima, usualmente entre 1 y 5 minutos, y por 2 minutos  
10 más posteriormente. El orden del mezclado puede variar,  
pero todos los ingredientes deben agregarse y mezclarse  
antes de que ocurra vulcanización substancial. La compo-  
sición vulcanizada pero termoplástica se separa, se lami-  
na sobre un molino (o se lamina por compresión en una pren-  
sa), se regresa al Brabender y se mezcla a la misma tempe-  
15 ratura durante 2 minutos. El material se lamina de nuevo  
y después se moldea por compresión a 200-270°C y se enfría  
por debajo de 100°C bajo presión antes de separarse. Las  
propiedades de la lámina moldeada se miden y se registran.  
El procedimiento anteriormente mencionado se sigue en los  
20 ejemplos dados más adelante, a menos que se establezca  
otra cosa.

Los ingredientes usados para ilustrar la inven-  
ción son N'-(1,3-dimetilbutil)-N'-(fenil)-p-fenilendiami-  
na (antidegradante de Santoflex<sup>(R)</sup> 13), 1,2-dihidro-2,2,4-  
25 -trimetilquinolina polimerizada (antidegradante Flectol<sup>(R)</sup>  
H), m-fenilen-bis-maleimida (HVA-2), 2-(morfolinotio)ben-  
zotiazol (acelerador Santocure<sup>(R)</sup> - MOR), disulfuro de te-  
trametiltiuram (TMTD), y disulfuro de 2-bis-benzotiazilo  
(METS). Todos los ingredientes, incluyendo el poliéster  
30 y el caucho mostrados en las tablas, están en partes en pe-

1 so.

La tabla I ilustra composiciones elastoplásticas de la invención, que contienen seis cauchos de nitrilo autocurables, diferentes. Las composiciones contienen 50 partes en peso de caucho de nitrilo, 50 partes en peso de poli(tereftalato de tetrametileno) designado PTMT, p.f. de aproximadamente 224°C, temperatura de transición vítrea de aproximadamente 43°C resistencia a la tracción al límite elástico 562 kg/cm<sup>2</sup>, alargamiento a la rotura 250%, y 1,5 partes de antidegradante Santoflex (R) 13. Todos los materiales se mastican en un mezclador de Brabender a 225°C con una velocidad de mezclado de 100 rpm, durante un tiempo de mezclado total de 6 a 8 minutos de conformidad con el procedimiento típico anteriormente explicado. Las composiciones se moldean por compresión a láminas de un espesor de 1,5-2,5 mm a 250°C, y se enfrían bajo presión antes de la separación. Los contenidos de gel (por ciento en peso de insolubles en el cloruro de etileno) de las composiciones, se determinan con el mismo caucho curado bajo condiciones similares pero estáticas, y en ausencia de poliéster. Las composiciones son elastómeras, procesables como materiales termoplásticos y reprocesables sin la necesidad de recuperación en contraste con los vulcanizados termoestables, comunes. Los datos muestran que los seis cauchos se autocuran al grado en que el contenido de gel del caucho es más de 80%. Las propiedades elastómeras (fijación a la tracción) de las composiciones son similares, independientemente del contenido de acrilonitrilo (AN) o de la viscosidad de Mooney del caucho de nitrilo en la mezcla.

30

## T A B L A I

## Caucho de Nitrilo

Material Nº	Contenido		Contenido de gel, %	RT kg/cm <sup>2</sup>	M, 100% kg/cm <sup>2</sup>	E, kg/cm <sup>2</sup>	(RT) <sup>2</sup> /E, UE, kg/cm <sup>2</sup>	Fijación a la tracción, %	Dureza Shore D	
	de An, % en peso	Viscosidad de Mooney ML 1+4(100°C)								
1	33	80	83	184	152	1827	18	180	37	50
2	33	95	91	176	163	2270	14	140	39	52
3	41	50	89	185	158	2124	16	190	42	53
4	41	80	85	215	169	2795	17	250	50	55
5	41	95	86	230	154	1772	30	310	41	52
6	43	95	93	248	154	2097	29	330	45	52

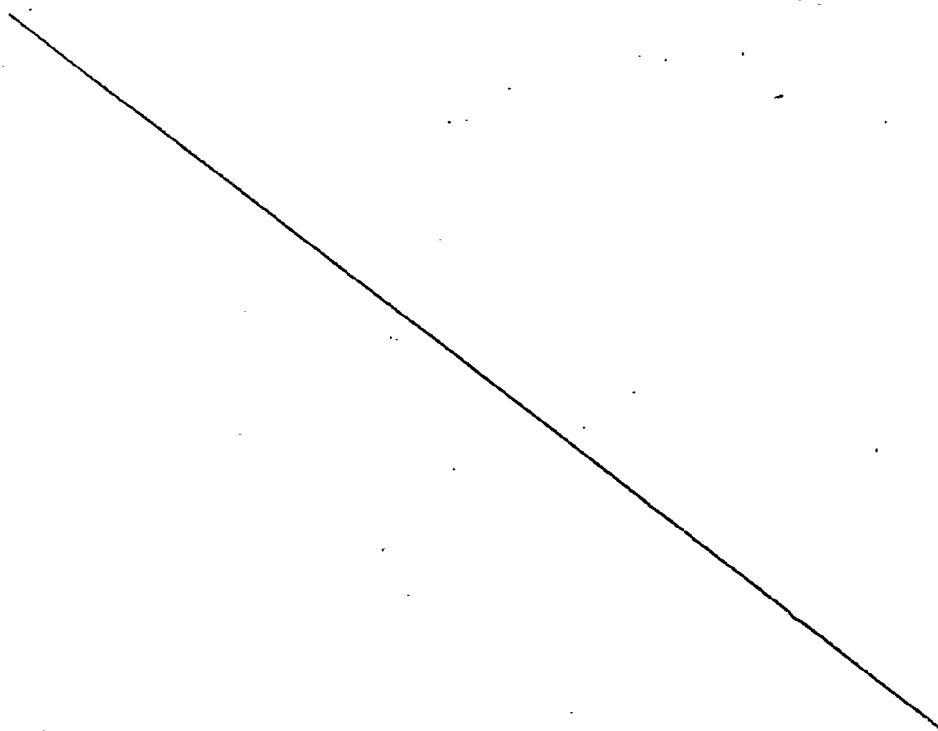
1 Composiciones de la invención que comprenden diferentes proporciones de caucho de nitrilo y poliéster se ilustran en la tabla II. El caucho de nitrilo es un caucho autocurable que contiene 43% en peso de acrilonitrilo que  
5 tiene una viscosidad de Mooney de 95. El PMMT es igual que en la tabla I. El procedimiento para preparar la composición es igual que en la tabla I. Las composiciones son todas termoplásticas y las composiciones de las cargas 4-6 ilustran composiciones elastómeras preferidas que exhiben valores de fijación a la tracción de menos de 50%. Los  
10 datos muestran además que ocurre un salto substancial en la rigidez,  $(RT)^2/E$ , de las composiciones, cuando la cantidad de caucho excede la cantidad de poliéster.

15

20

25

30



T A B L A    II

	1	2	3	4	5	6
Caucho de nitrilo	10	25	40	55	70	85
PTMT	90	75	60	45	30	15
Santoflex 13	3	3	3	3	3	3
velocidad de mezclado, rpm	100	100	100	100	100	100
temperatura de mezclado, °C	225	225	225	225	225	225
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	412	352	270	237	189	106
módulo al 100%, kg/cm <sup>2</sup>	-	258	194	135	88	38
módulo de Young, kg/cm <sup>2</sup>	11850	7950	3580	1410	330	67
Alargamiento a la rotura, %	30	280	330	330	310	300

T A B L A II (Continúa de la página anterior)

	1	2	3	4	5	6
(RT) <sup>2</sup> /E, kg/cm <sup>2</sup>	14	16	20	40	108	167
Fijación a la tracción, %	-	76	56	35	17	5
Dureza Shore D	79	72	62	48	38	29

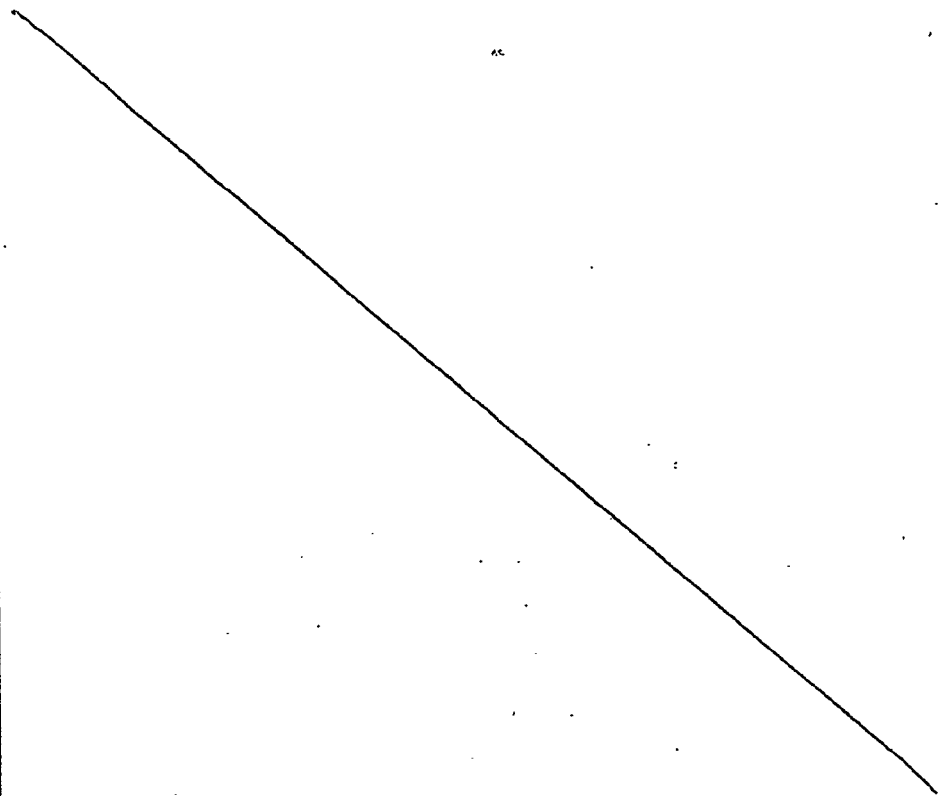
1            Los datos de la tabla III ilustran el efecto de  
curado sobre las composiciones que contienen caucho de ni-  
trilo autocurable y poliéster. El caucho de nitrilo y el  
PTMT son iguales a los mostrados en la tabla II y las com-  
5            posiciones se preparan mediante el procedimiento típico,  
excepto que en las cargas 1, 2, 4, 6 y 8, se agrega agente  
de curado de m-fenilen-bis-maleimida a la mezcla, 2 minu-  
tos después de fundir el poliéster. La densidad de la re-  
ticulación del caucho en las composiciones que contienen  
10           el agente de curado, es mayor que  $7 \times 10^{-5}$  moles/ml de cau-  
cho. Los datos muestran que la adición del agente de cura-  
do aumenta la resistencia a la tracción.

15

20

25

30



T A B L A III

	1	2	3	4	5	6	7	8
Caucho de nitrilo	30	40	50	50	60	60	70	70
PTMT	70	60	50	50	40	40	30	30
Santoflex 13	1	1	1	1	1	1	1	1
HVA-2	1,7	1,7	-	1,7	-	2	-	2
temperatura de mezclado, °C	220	220	220	220	220	220	220	220
RT, kg/cm <sup>2</sup>	354	287	227	278	197	236	180	227
100% N, kg/cm <sup>2</sup>	-	227	148	187	104	149	-	-
módulo de Young, kg/cm <sup>2</sup>	6706	3503	1816	2143	1745	1034	384	467
Alargamiento a la rotura, %	250	240	330	260	350	240	320	320

T A B L A III (Continúa de la página anterior)

	1	2	3	4	5	6	7	8
(RT) <sup>2</sup> E/, kg/cm <sup>2</sup>	19	24	28	36	53	54	84	110
fijación a la tracción, %	71	59	43	45	25	-	16	16
Dureza Shore D	69	61	51	55	41	-	36	38

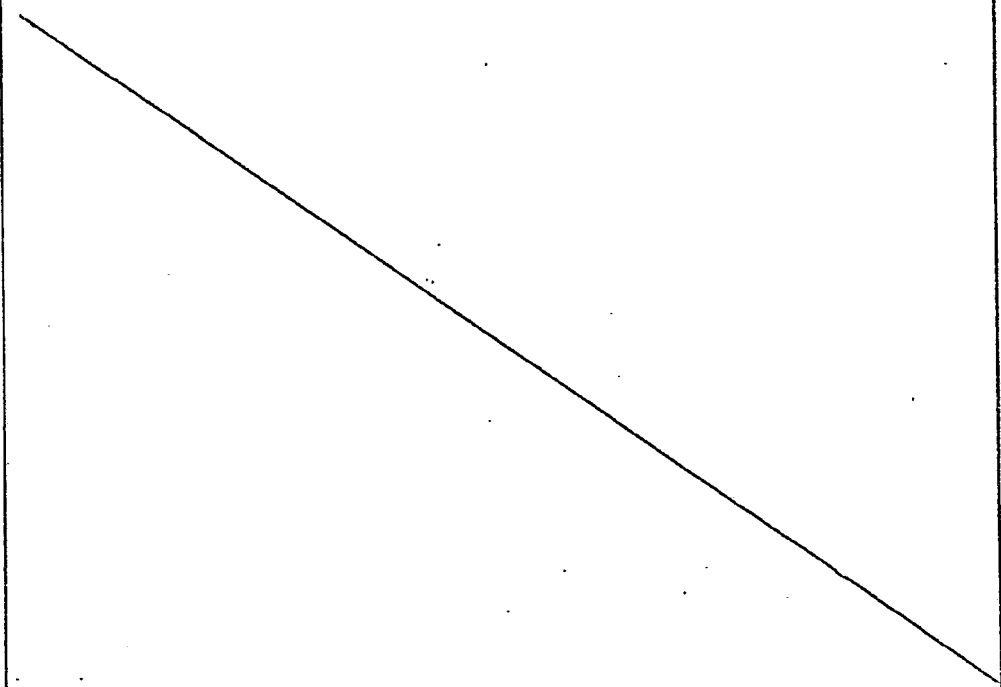
1 Las composiciones elastoplásticas de la invención,  
que comprenden caucho de nitrilo no autocurable, se ilus-  
tran en la tabla IV. El poliéster es el mismo que en la  
tabla I y las composiciones se preparan de la misma manera.  
5 Las cargas 1, 4 y 7 son testigos que no contienen el agen-  
te de curado. La densidad de reticulación del caucho de  
las composiciones que contienen el agente de curado es ma-  
yor que  $7 \times 10^{-5}$  moles/ml de caucho y el contenido de gel  
del caucho se estima que es mayor que 90%. Los datos mues-  
10 tran que el curado del caucho da como resultado composicio-  
nes que exhiben propiedades elastómeras substancialmente  
mejoradas como se indica por la reducción en la fijación  
a la tracción, y da como resultado aumentos significativos  
(100% o más) en la resistencia a la tracción y la rigidez.

15

20

25

30



T A B L A IV

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Caucho de nitrilo <sup>1</sup>	50	50	50	60	60	60	70	70	70
PMTT	50	50	50	40	40	40	30	30	30
Santoflex 13	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
HVA-2	0	1	2	0	1	2	0	1	2
RT, kg/cm <sup>2</sup>	65	165	187	41	116	142	30	105	129
módulo de Young, kg/cm <sup>2</sup>	604	1914	1714	172	605	693	57	154	253
Alargamiento a la rotura, %	90	120	150	160	150	150	330	200	210
(RT) <sup>2</sup> /E, kg/cm <sup>2</sup>	7	14	20	10	22	29	16	72	66
fijación a la tracción, %	50	38	34	36	23	25	26	12	14

T A B L A IV (continúa de la página anterior)

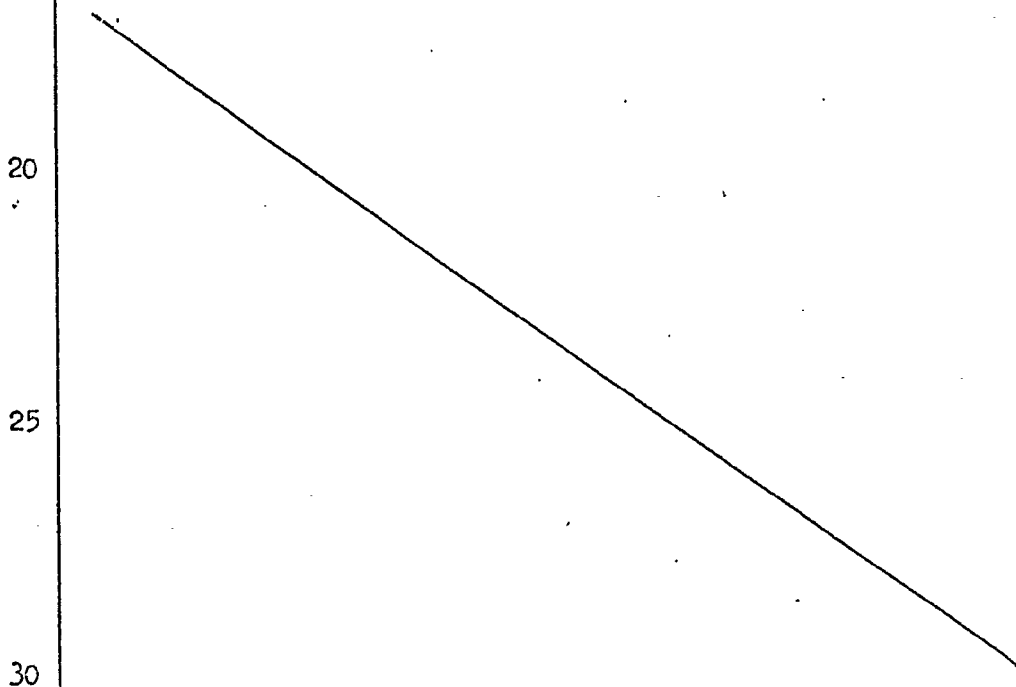
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dureza Shore D	37	46	50	27	35	39	18	26	29

Hoja núm. 36

<sup>1</sup> Caucho de nitrilo no autocurable, acrilonitrilo 41% en peso, viscosidad de Mooney 75, contenido de gel bajo condiciones de curado sin agente de curado, 65%.

25057

1 Las composiciones de la invención que contienen  
caucho de estireno-butadieno se ilustran en la tabla V.  
El caucho es un caucho de estireno-butadieno polimerizado  
en frío, no manchable, que tiene un contenido de estireno  
5 de unión deseado de 23,5% y una viscosidad de Mooney nomi-  
nal de 52. Las composiciones en las cuales se varían las  
proporciones relativas de caucho y poliéster, se preparan  
mediante el procedimiento típico como se describió previa-  
mente. Las cargas 1, 3 y 6 son testigos que no contienen  
10 agente de curado. Los datos indican que el curado del cau-  
cho da como resultado composiciones que exhiben resisten-  
cias a la tensión de 50% o más que las composiciones que  
contienen caucho no curado, y que pueden lograrse incre-  
mentos mayores en la resistencia a la tracción usando más  
15 agente de curado (cargas 4 y 5).



T A B L A V

	1	2	3	4	5	6	7
SBR-1503	50	50	60	60	60	70	70
PTMT	50	50	40	40	40	30	30
Santoflex 13	1*	1	1	1	1	1	1
HVA-2	-	1,5	-	1,5	3	-	1,5
velocidad de mezclado, rpm	100	100	100	100	100	100	100
temperatura de mezclado, °C	220	220	220	220	220	220	220
RT, kg/cm <sup>2</sup>	109	167	68	133	179	51	87
módulo de Young, kg/cm <sup>2</sup>	1519	1603	423	886	1083	101	253
alargamiento a la rotura, %	40	110	70	120	130	110	110

T A B L A V (Continúa de la página anterior)

	1	2	3	4	5	6	7
(RT) <sup>2</sup> /E, kg/cm <sup>2</sup>	8	17	11	20	30	26	30
Dureza Shore D	47	50	31	41	46	30	21

T A B L A VI

	1	2	3	4	5
Caucho de Nitrilo <sup>1</sup>	50	60	60	60	55
Policarbonato	50	-	-	-	-
Poliéster - A	-	40	-	-	-
Poliéster - B	-	-	40	-	-
Policaprolactona	-	-	-	40	-
Poli(éter-co-ftalato) <sup>3</sup>	-	-	-	-	45
Santoflex 13	1,5	-	-	-	-
Flectol H	-	-	-	-	1,0
peróxido <sup>2</sup>	-	0,12	1,2	1,2	-

T A B L A VI (Continúa de la página anterior)

	1	2	3	4	5
HVA-2	-	0,6	-	-	1,0
velocidad de mezclado, rpm	120	50	50	50	-
temperatura de mezclado, °C	220	180	180	180	-
RT, kg/cm <sup>2</sup>	212	99	136	124	202
100% M, kg/cm <sup>2</sup>	187	68	23	47	79
E, kg/cm <sup>2</sup>	2430	168	51	258	321
Alargamiento a la rotura, %	160	210	560	440	360
(RT) <sup>2</sup> /E, kg/cm <sup>2</sup>	18	58	363	57	127
Dureza Shore D	-	29	21	28	-

T A B L A VI (Continúa de la página anterior)

	1	2	3	4	5
fijación a la tracción, %	-	11	4	29	-

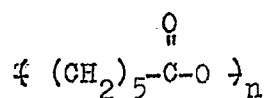
<sup>1</sup> El mismo caucho que en la carga 6 de la tabla I

<sup>2</sup> 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano

<sup>3</sup> Hytrel 6355

1 Las composiciones de la invención que contienen  
diferentes poliésteres se muestran en la tabla VI. La car-  
ga 1 contiene una resina de policarbonato de calidad de  
ingeniería que se cree que es carbonato de poli(2-propili-  
5 den-4,4'-bisfenol) que tiene un punto de reblandecimiento  
de 160°C, una resistencia a la tracción de 632-808 kg/cm<sup>2</sup>,  
un alargamiento a la rotura de 100-130% y un módulo de  
Young E, de 21.000 a 24.600 kg/cm<sup>2</sup>. El poliéster, denomi-  
nado poliéster A, de la carga 2, es un poliftalato mixto  
10 que comprende un terpolímero de 1,4-butanodiol, 1,2-propa-  
nodiol y ácido tereftálico (o éster tereftalato) que tiene  
un punto de fusión de 175°C. El poliéster, denominado po-  
liéster B, de la carga 3, es un poliftalato mixto que com-  
prende un tetrámero de 1,4-butanodiol, 1,2-propanodiol,  
15 ácido tereftálico y ácido isoftálico (o ésteres correspon-  
dientes) que tienen un punto de fusión de 116°C. El poliés-  
ter de la carga 4 es una policaprolactona que tiene una  
fórmula estructural

20



en donde n es de más de 100 pero menos de 3.000, el punto  
de fusión es de 60°C, la resistencia a la tracción es de  
25 120-280 kg/cm<sup>2</sup>, la densidad es de 1,15 g/cc a 20°C y una  
temperatura de transición vítrea de -60°C. Todas las com-  
posiciones se preparan mediante el procedimiento típico,  
excepto por las cargas 3 y 4 en donde el caucho y el poliés-  
ter se mezclan primero sobre un molino, agregándose la mez-  
30 cla al mezclador interno en vez de los componentes indivi-

1 duales. Las composiciones elastoplásticas se obtienen con los diferentes poliésteres.

Las composiciones de la invención que contienen diferentes cauchos se ilustran en la tabla VII. Los poliésteres son iguales que en la tabla VI. La carga 1 es un testigo que no contiene el agente de curado. Las cargas 2 y 3 ilustran composiciones elastoplásticas de la invención que contienen caucho de nitrilo, preparadas usando sistemas de curado a base de azufre y sistemas de curado a base de m-fenilen-bis-maleimida, respectivamente, la carga 4 ilustra composiciones elastoplásticas de la invención que contienen caucho de EPDM. La carga 5 ilustra composiciones elastoplásticas de la invención que contienen caucho de polibutadieno. La carga 6 es un testigo con caucho de poliuretano que no contiene agente de curado. La carga 7 ilustra la mejora significativa en las propiedades obtenidas cuando se vulcaniza dinámicamente una composición similar a la carga 6. Sorprendentemente, aunque el caucho esté extensamente reticulado, lo que dará como resultado la mejora substancial en las propiedades, la composición es aún procesable como un termoplástico. Todas las cargas se preparan mediante el procedimiento típico usando una velocidad de mezclado de 80 rpm y una temperatura de mezclado de 180°C. Las probetas se moldean a 200°C. Los datos indican que el curado incrementa la resistencia a la tracción en más de 100%, mejora la rigidez, y mejora substancialmente la elasticidad como se muestra por la reducción en la fijación a la tracción.

T A B L A VII

	1	2	3	4	5	6	7
Caucho de nitrilo <sup>1</sup>	60	60	60	-	-	-	-
Caucho de polibutadieno (cis-1203)	-	-	-	-	60	-	-
Caucho de poliuretano <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	60	-
Caucho de EPDM	-	-	-	60	-	-	-
Poliéster - A	40	40	40	40	40	-	-
Poliéster - B	-	-	-	-	-	40	40
Flectol H	1,2	1,2	1,2	-	-	-	-
Peróxido <sup>2</sup>	-	-	0,6	0,6	0,3	-	0,6

T A B L A VII (Continúa de la página anterior)

	1	2	3	4	5	6	7
HVA - 2	-	-	1,2	1,2	1,2	-	1,2
Oxido de zinc	-	3	-	-	-	-	-
Acido esteárico	-	0,6	-	-	-	-	-
TMTD	-	1,2	-	-	-	-	-
Santocure-MOR	-	0,6	-	-	-	-	-
Azufre	-	0,12	-	-	-	-	-
RT, kg/cm <sup>2</sup>	48	108	153	127	48	12	218
100% M, kg/cm <sup>2</sup>	48	59	71	60	31	-	96
E, kg/cm <sup>2</sup>	143	213	303	300	62	44	262

T A B L A VII (Continúa de la página anterior)

	1	2	3	4	5	6	7
Alargamiento a la rotura, %	240	320	310	380	170	90	240
(RT) <sup>2</sup> /E, kg/cm <sup>2</sup>	16	55	77	54	37	3	181
Fijación a la tracción, %	54	17	22	19	4	-	17
Dureza Shore D	26	32	32	35	22	17	32

<sup>1</sup> Caucho de nitrilo no autocurable que contiene 39% en peso de acrilonitrilo y que tiene una viscosidad Mooney de 50.

<sup>2</sup> Adiprene C - Elastómero de poliuretano de goma susceptible de moldearse, vulcanizable con azufre (viscosidad Mooney de 55).

1 Las composiciones de la invención que comprenden  
una poliamida termoplástica (Nylon 6) como componente adi-  
cional, se ilustran por las cargas 1, 4, 5, 8 y 9 de la ta-  
bla VIII. Las composiciones elastoplásticas de la invención  
5 que contienen solamente el poliéster (suministros 2 y 6)  
se incluyen para fines de comparación. Las cargas 3 y 7  
ilustran composiciones que comprenden una mezcla de caucho  
de nitrilo y poliamida, las cuales composiciones se descri-  
ben con más detalle en la solicitud de patente Serie No.  
10 663.453, presentada el 3 de marzo de 1976, la descripción  
de la cual se incorpora aquí por referencia. Todas las car-  
gas se preparan mediante el procedimiento típico, excepto  
que la velocidad de mezclado es de 100 rpm hasta que la re-  
sina se funde, después de cuyo tiempo la velocidad de mez-  
15 clado es de 80 rpm. La temperatura del Brabender es de  
280°C y la temperatura de moldeo es de 240°C. El caucho  
de nitrilo y el PTMT son iguales que en la tabla II y el  
policarbonato es igual que en la tabla VI. El Nylon 6 es  
policaprolactama que tiene un punto de fusión de 216°C.  
20 Los datos indican que cuando está presente poliamida, los  
polímeros cristalinos comparten el caucho proporcionalmen-  
te, de manera que se logra la elastoplasticidad. Por ejem-  
plo, en la carga 1, la mitad del caucho se considera como  
estando asociada con el Nylon, lo que significa que la pro-  
25 porción de caucho a poliéster es de 40 partes a 10 partes  
(relación de 80/20 de caucho a poliéster) cuya relación,  
según se indicó previamente, es necesaria para lograr la  
elastoplasticidad.

T A B L A VIII

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Hoja núm.
Caucho de nitrilo	80	80	80	70	70	70	70	60	60	49
PIBT	10	20	-	15	20	30	-	20	-	49
Nylon - 6	10	-	20	15	10	-	30	20	20	
Policarbonato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Flectol H	1,6	1,6	1,6	1,4	1,4	1,4	1,4	1,2	1,2	
HVA-2	0,8	0,8	0,8	1,4	1,4	1,4	1,4	1,2	1,2	
RT, kg/cm <sup>2</sup>	102	113	122	166	165	198	207	165	165	
100% M, kg/cm <sup>2</sup>	67	55	72	105	105	94	138	132	152	
Módulo de Young, kg/cm <sup>2</sup>	206	119	196	594	550	401	970	1378	1804	57

T A B L A VIII (Continúa de la página anterior)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Alargamiento a la rotura, %	210	240	190	220	220	280	230	180	140
$(RT)^2/E$ , kg/cm <sup>2</sup>	51	107	76	46	50	98	44	20	15
Dureza Shore D	27	24	30	38	37	34	43	47	51
Fijación a la tracción, %	10	8	11	22	23	18	36	35	47

1 Aunque la invención ha sido ilustrada por ejem-  
plos típicos, no se limita a los mismos. Pueden hacerse  
cambios y modificaciones de los ejemplos de la invención  
aquí seleccionados para fines de descripción, que no cons-  
tituyan un alejamiento con respecto al espíritu y alcance  
5 de la invención

### 10 REIVINDICACIONES

15 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:

20 1ª.- Un procedimiento para preparar una composi-  
ción termoplástica que comprende mezclar: (a) un poliéster  
cristalino lineal y termoplástico que tiene un punto de  
reblandecimiento por encima de 50°C, (b) caucho en una can-  
tidad que no sobrepasa de 85% en peso de la composición y  
(c) opcionalmente, plastificante líquido en una cantidad  
que no sobrepasa el peso del poliéster, no sobrepasando el  
25 peso total del caucho y el plastificante el 85% en peso de  
la mezcla, triturando la mezcla, mientras que se reticula el  
caucho en una extensión tal que el contenido del gel del  
caucho sea al menos aproximadamente 80%, siendo el caucho  
un homopolímero de 1,3-butadieno, un copolímero de 1,3-bu-  
tadieno copolimerizado con estireno, vinilpiridina, acrílo

30.  
16087

*ME*

**POOR  
QUALITY**

1 nitrilo, o metacrilonitrilo, un polímero natural o sintético  
de isopreno, un polímero de uretano o un copolímero de dos  
o más alfa-monoolefinas opcionalmente copolimerizadas con  
una cantidad secundaria de dieno o mezclas de los mismos.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,  
donde la cantidad de poliéster cristalino termoplástico li-  
neal que tiene un punto de reblandecimiento superior a 50°C  
es suficiente para impartir termoplasticidad hasta el 50% en  
peso de la composición: la cantidad de caucho es suficiente  
10 para impartir una elasticidad similar a la del caucho hasta  
85% en peso de la composición, y la composición obtenida es  
tratable como termoplástico y es elastómera.

15 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª,  
en el que la mezcla comprende: (a) aproximadamente 20-50  
partes en peso de poliéster termoplástico y, (b) aproxima-  
mente 80-50 partes en peso de caucho por 100 partes totales  
en peso de caucho y poliéster.

20 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, en  
el que el caucho se reticula en la extensión que la composi-  
ción contiene no más de aproximadamente 4% en peso de caucho  
extraíble a temperatura ambiente o que la densidad de reticu-  
lación determinada en el mismo caucho como en la composición  
es mayor de aproximadamente  $3 \times 10^{-5}$  moles/ml de caucho.

25 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, en  
el cual el caucho se reticula en la extensión que la densi-  
dad de reticulación del caucho es al menos aproximadamente  
 $5 \times 10^{-5}$  moles/ml.

30 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, en  
el que el caucho se reticula en la extensión que la composi-  
ción producida contiene no más de aproximadamente 4% en pe-

1 so de caucho extraíble.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, en el cual el caucho es un copolímero de 1,3-butadieno y acrilonitrilo.

5 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, el cual el poliéster se deriva de un compuesto dicarboxílico y un diol.

10 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, en el cual la mezcla se amasa con el agente de reticulación a la temperatura de reticulación hasta que se reticula el caucho.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, en el cual la mezcla comprende aproximadamente 20 a aproximadamente 45 partes en peso de poliéster y aproximadamente 80 a aproximadamente 55 partes en peso de caucho.

15 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, en el cual la reticulación se continua hasta que se produce una composición que tiene una resistencia a la tracción de al menos 50% más alta que la de la composición que contiene caucho no reticulado.

20 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que el poliéster es politetrametilentereftalato.

13ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que el poliéster es un policarbonato.

25 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que el caucho es un homopolímero de 1,3-butadieno.

30 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 14ª, en el cual la mezcla comprende aproximadamente 20 a aproximadamente 45 partes en peso de poliéster y aproximadamente 80 a aproximadamente 55 partes en peso de caucho.

ME

1 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 15ª,  
en el cual la reticulación se continua hasta que se produ-  
ce una composición que tiene una resistencia a la tracción  
de al menos 50% más elevada que la de la composición que  
5 contiene caucho no reticulado.

17ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª,  
en el que el caucho es caucho de nitrilo autocurado.

18ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª,  
en el que la composición producida está caracterizada por  
10 una  $(TS)^2/E$  mayor de  $20 \text{ kg/cm}^2$ , en donde TS es la resisten-  
cia a la tracción y E es el módulo de Young.

19ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,  
en el que la mezcla contiene 10-30% en peso de plastifican-  
te líquido.

15 20ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª,  
en el que la mezcla contiene 10-30% en peso de plastifican-  
te líquido.

20 21ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª,  
en el que el poliéster tiene un punto de fusión entre 160-  
-260°C.

22ª.- Procedimiento según la reivindicación 21ª,  
en el que el caucho es caucho de nitrilo.

23ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª,  
en el que el poliéster es policaprolactona.

25 24ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª,  
en el que el caucho es un caucho de poliuretano.

25ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª,  
en el que el poliéster es un poliftalato mixto.

26ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª,  
en el que el caucho es caucho EPDM y el poliéster es un po

1

litalato mixto.

27<sup>a</sup>.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION TERMOPLASTICA.

5

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

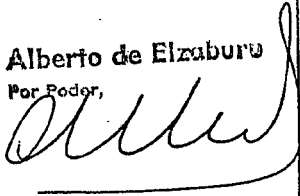
Esta Memoria consta de cincuenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27.10.1957

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder,



10

16087

TGG.

*MGE*