



CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

19 ES	11 NUMERO 465.202	10 A I
21	22 FECHA DE PRESENTACION 19.12.77	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 754.412	27.12.76	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 ELASTOMERA Y TERMOPLASTICA"

71 SOLICITANTE (S)
MONSANTO COMPANY (43-51-0978A)

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

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

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 67.557)

-20 JUL. 1978

UNE A-4 MOD. 310 Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.
IFG

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

1 La invención se refiere a composiciones termo-
plásticas que contienen resinas poliolefínicas y caucho de
butilo y, más en particular, a composiciones elastoplásti-
cas que comprenden mezclas de resina poliolefínica y cau-
5 cho de butilo reticulado.

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

Es conocida la preparación de mezclas termoplás-
ticas de polímeros cauchoides reticulados, tales como cau-
cho de butilo y polipropileno, utilizables siempre que se
10 requiera un plástico semirígido de alta resistencia a la
tracción, mediante curado dinámico de las mezclas, Gessier
y otros, Patente de Estados Unidos 3.037.954. El polímero
cauchoide consta de aproximadamente un 5 a un 50% del to-
tal, de polímero cauchoide y de polipropileno. El curado
15 dinámico se describe como un procedimiento que forma ini-
cialmente una estructura reticulada o tridimensional, la
cual, después, se rompe y se dispersa en el polímero de ma-
triz no reticulado, en forma de microgel.

También es sabido que se pueden preparar mezclas
20 de polímeros elastómeros y de polímeros plastómeros de al-
quenos, mezclando entre sí, en un mezclador interno, 100
partes en peso de polietileno y de 5 a 70 partes en peso,
preferiblemente de 5 a 50 partes en peso, de un polímero
elastómero, tal como caucho de butilo, un catalizador del
25 tipo de radicales libres, y un compuesto aromático bifun-
cional, para producir mezclas utilizables para la produc-
ción de tuberías rígidas, resistentes al reventamiento, --
más tenaces y más duraderas, Fischer, patente de Estados
Unidos 3.073.797.

30 De manera similar, es conocido el mezclar entre

1 — aproximadamente 60% y 85% en peso de un copolímero de etileno, que tiene hasta aproximadamente un 5% de una alfa-olefina copolimerizada con el etileno, con un 15 a un 40% en peso de caucho de butilo, para proporcionar una composición que se cura o vulcaniza con facilidad, bien sea antes de la formación de un artículo configurado, tal como película tubular, o simultáneamente con la formación del artículo configurado, Zagar, patente de Estados Unidos -- 3.184.522.

10 Más recientemente, se han descrito polímeros de olefinas modificados, termoplásticos y extruibles, que se preparan por mezclado y calentamiento de por lo menos aproximadamente 40 partes en peso de un polímero de olefina insaturada, hasta 60 partes en peso de un caucho sintético no curado e insaturado, tal como caucho de butilo, y una pequeña cantidad de un material fenólico bifuncional, Hartman, patente de Estados Unidos 3.909.463. Las condiciones se diseñaron para evitar la reticulación o vulcanización y para preparar, en cambio, copolímeros de bloque injertados. Los copolímeros contienen la poliolefina en una cantidad de por lo menos un 50% en peso.

15 La preparación de la composición elastómera, es decir de las composiciones que tienen el carácter predominantemente elastómero del caucho de butilo, ha sido hasta ahora imposible para la técnica, debido según se cree, a la creencia errónea de que el mezclado y el calentamiento de una mezcla de caucho de butilo y poliolefina, que tenga una alta proporción de caucho de butilo, con agentes de curado, daría necesariamente un material termoendurecible granulado "prevulcanizado". Véase a este respecto, la

1 patente de Hartman anterior y la patente de Estados Uni-
dos de Fischer 3.806.558, las cuales, con referencia al
caucho EPDM (elastómero de etileno-propileno-dieno) y po-
liolefina, enseña que el caucho debe ser solamente parcial-
5 mente curado para conseguir aptitud de fabricación.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se han encontrado ahora composiciones elastóme-
ras de caucho de butilo vulcanizado y resinas poliolefíni-
cas, que tienen predominantemente el carácter elastómero
10 del caucho de butilo curado; pero las cuales son, sin em-
bargo, nuevamente tratables como termoplásticos, es decir,
las composiciones son elastoplásticas. Se ha encontrado
adicionalmente, que pueden prepararse composiciones elas-
toplásticas, que comprenden mezclas de caucho de butilo --
15 curado y pequeñas proporciones de resina poliolefínica --
cristalina termoplástica, las cuales poseen un equilibrio
inesperado de propiedades hasta ahora no conseguidas. Son
composiciones elastómeras blandas (dureza baja), tenaces,
mecánicamente resistentes, y tratables como termoplásti-
20 cos, que muestran una excelente estabilidad dimensional a
temperatura elevada. Las composiciones de la invención
pueden ser extendidas en gran proporción, con aceite exten-
dedor, sin una seria disminución de propiedades, conducién-
do a composiciones baratas que muestran una extraordinaria
25 resistencia a los productos petrolíferos.

Las composiciones elastoplásticas de la inven-
ción comprenden mezclas de (a) resina poliolefínica cris-
talina termoplástica, (b) caucho de butilo reticulado has-
ta el grado de que es por lo menos un 90% insoluble en xi-
30 leno a ebullición, o hasta el grado de que contiene por lo

1 menos 2×10^{-5} "moles" de reticulaciones eficaces por ml
y, (c) opcionalmente, aceite extendedor. Las mezclas que
5 contienen cantidades suficientes de resina poliolefínica
son composiciones sin cohesión que se parecen al caucho
prevulcanizado, las cuales mezclas no son tratables como
termoplásticos. Las proporciones relativas de resina po-
liolefínica y caucho de butilo necesarias para proporcio-
10 nar suficiente cantidad de resina poliolefínica para dar
composiciones termoplásticas, no puede definirse con pre-
cisión, debido a que los límites varían dependiendo de va-
rios factores, tales como la clase de la resina o del cau-
cho, la presencia de aceite extendedor del caucho y otros
15 ingredientes, y el grado de reticulación del caucho. Por
ejemplo, un caucho de butilo extendido con aceite, que --
contiene hasta 200 partes en peso de aceite extendedor por
cada 100 partes en peso de caucho de butilo, puede utili-
zarse en lugar del caucho de butilo puro, para obtener com-
posiciones elastoplásticas de la invención, en las cuales
20 la proporción de resina poliolefínica es menor que la ne-
cesaria para obtener composiciones elastoplásticas, cuan-
do se utilizan solamente resina poliolefínica y caucho de
butilo, solos sin aceite extendedor. Asimismo, las mez-
clas que contienen un caucho altamente reticulado, requie-
ren más resina poliolefínica para mantener la termoplasti-
25 cidad, que las mezclas en las que el caucho está reticula-
do en un menor grado. Sin embargo, la proporción relativa
de resina y de caucho de butilo en cualquier composición,
necesaria para obtener la elastoplasticidad, se determina
fácilmente mediante la preparación de mezclas como se des-
30 cribe en lo que sigue y la observación de las propiedades

1 y de la aptitud para la fabricación de la composición resultante.

5 En general, las composiciones elastoplásticas de la invención pueden comprender aproximadamente 60 partes en peso o menos de resina poliolefínica y aproximadamente 40 partes en peso o más, preferiblemente por lo menos 50 partes en peso, de caucho de butilo por cada 100 partes en peso del total de caucho de butilo y resina poliolefínica. Las composiciones preferidas son aquellas

10 en las que la cantidad de resina poliolefínica es suficiente para comunicar termoplasticidad a la composición hasta el 45% en peso del peso combinado de dicha resina, dicho caucho de butilo y dicho aceite extendedor, la cantidad de caucho de butilo es suficiente para comunicar elasticidad similar a la del caucho a la composición hasta el 80%

15 en peso del peso combinado de dicha resina, dicho caucho y dicho aceite extendedor, y la cantidad de aceite extendedor es de 0 a 200% en peso del caucho de butilo. Cuando la cantidad de resina excede del 45% en peso de la mezcla,

20 las composiciones resultantes muestran una tenacidad reducida y una estabilidad dimensional a alta temperatura reducida, y son más duras; además, la mejora de propiedades de resistencia a la tracción que resulta del curado del caucho, se reduce en gran manera. La cantidad de caucho

25 de butilo puede ser tan elevada como del 80% en peso o más con relación al peso total de caucho y de resina de la mezcla, cuando no hay presente nada de aceite extendedor, pero puede ser tan baja como de aproximadamente un 18% en peso del peso combinado de resina poliolefínica, caucho y

30 aceite extendedor, cuando se utilizan grandes cantidades

1 de aceite extendedor.

5 Las composiciones elastoplásticas más preferidas de la invención, en orden de preferencia creciente, comprenden mezclas de 15 a aproximadamente 45 partes en peso de resina poliolefínica cristalina termoplástica y, correspondientemente, de aproximadamente 85 a aproximadamente 55 partes en peso de caucho de butilo reticulado o de caucho de butilo extendido con aceite y reticulado, mezclas de aproximadamente 20 a aproximadamente 45 partes en peso de resina poliolefínica y de aproximadamente 80 a aproximadamente 55 partes en peso de caucho de butilo reticulado por cada 100 partes en peso del total de resina y caucho, y mezclas que muestran una alta elasticidad que comprenden de aproximadamente 25 a aproximadamente 45 partes en peso de resina poliolefínica, preferiblemente polipropileno y de aproximadamente 75 a aproximadamente 55 partes en peso de caucho de butilo reticulado por cada 100 partes en peso del total de resina y caucho.

20 Para obtener las composiciones elastoplásticas de la invención, es esencial que el caucho de butilo esté reticulado hasta el grado de que el contenido de gel sea de por lo menos el 90% o más y, preferiblemente, que el caucho esté reticulado hasta el grado de que esté sustancialmente por completo gelificado (por ejemplo, insoluble por lo menos en un 97%). La omisión de una reticulación adecuada del caucho, proporciona composiciones de baja resistencia mecánica, que tienen una tenacidad y una estabilidad dimensional reducidas, y que no pueden aceptar cantidades importantes de aceite extendedor. Generalmente, la elasticidad de la composición es acrecentada con proporcio

1 nes más altas de caucho de butilo y con una densidad de
reticulación creciente del caucho de butilo. Las composi-
ciones elastoplásticas de la invención son elastómeras y
tratables como termoplásticos, aunque el caucho esté reti-
5 culado hasta un punto en el que sea insoluble por lo menos
en un 90% en un disolvente orgánico del caucho no vulcani-
zado (tal como xileno a ebullición), y se conserva la ter-
moplasticidad incluso cuando el caucho está reticulado --
hasta el grado de que el caucho es insoluble esencialmente
10 por completo. Se considera que las mezclas de la inven-
ción comprenden partículas de un tamaño microscópico de
caucho reticulado, dispersadas en la totalidad de una fase
de resina poliolefínica continua.

Los elastómeros termoplásticos (composiciones
15 elastoplásticas) de la invención, son composiciones cauchoi-
des, en las cuales la porción de caucho de la mezcla está
reticulada hasta un contenido de gel del 90% o más, o una
densidad de reticulación de 2×10^{-5} o más moles de reti-
culaciones eficaces por ml de caucho. El método apropiado
20 para valorar el grado de curado depende de los ingredien-
tes particulares presentes en las mezclas. Las propiedades
de las composiciones pueden mejorarse mediante una reticu-
lación adicional del caucho, hasta que éste esté curado --
esencialmente por completo, el cual estado de curado es in-
25 dicado por un contenido de gel del 95% o más. Sin embargo,
a este respecto, la gelificación esencialmente completa --
de, por ejemplo, 97% o 98% o más, no es siempre un crite-
rio necesario de que un producto está completamente curado,
debido a las diferencias de peso molecular, de distribución
30 del peso molecular y a otras variables existentes en los

1 cauchos de butilo, que influyen sobre la determinación del
grado de gelificación. La determinación de la densidad
de reticulación del caucho es un medio alternativo de de-
terminar el estado de curado de los vulcanizados, pero de-
5 be ser determinada indirectamente, debido a que la presen-
cia de la resina poliolefínica interfiere la determina-
ción. Por consiguiente, el mismo caucho que está presen-
te en la mezcla, se trata en condiciones relativas al tiem-
po, temperatura y cantidad de agente de curado que da co-
10 mo resultado un producto curado como se demuestra por su
densidad de reticulación, y tal densidad de reticulación
se asigna a la mezcla tratada de modo similar. En general,
una densidad de reticulación eficaz de aproximadamente --
2 x 10⁻⁵ o, preferiblemente, de 3 x 10⁻⁵ o más moles (nú-
15 mero de reticulaciones dividido por el número de Avogadro)
por mililitro de caucho, es representativa de los valores
para el caucho de butilo completamente curado. Un efecto
del curado de la composición, es la mejora muy sustancial
de las propiedades mecánicas, la cual mejora se refiere
20 directamente a sus usos en la práctica. Sorprendentemen-
te, las composiciones elastómeras de alta resistencia me-
cánica son todavía termoplásticas, en contraste con los
elastómeros termoendurecibles.

Los cauchos vulcanizables, aunque son termoplás-
25 ticos en el estado no vulcanizado, se clasifican normal-
mente como termoendurecibles, debido a que experimentan
la operación de termoendurecimiento hasta un estado no --
tratable. Los productos de la presente invención, aunque
son tratables como termoplásticos, se preparan a partir
30 de mezclas de caucho de butilo y de resina poliolefínica,

1 las cuales se tratan en condiciones de tiempo y temperatu-
ra para reticular el caucho, o se tratan con agentes de cu-
rado en cantidades y en condiciones de tiempo y temperatu-
5 ra que se sabe que dan productos curados por curados está-
ticos del caucho en moldes y, realmente, el caucho ha ex-
perimentado gelificación hasta el grado característico del
caucho solo, sometido a un tratamiento similar. Los mate-
riales termoendurecibles se evitan en las composiciones de
la invención, mediante una masticación y curado de las mez-
10 clas simultáneos. Así, las composiciones elastoplásticas
de la invención, se preparan preferiblemente, mezclando
una mezcla de caucho de butilo y resina poliolefínica, a
una temperatura superior al punto de fusión de la resina
poliolefínica, añadiendo agentes de curado, masticando se-
15 guidamente la mezcla a una temperatura suficiente para lle-
var a efecto la formación de reticulación, utilizando un
equipo de masticación convencional, por ejemplo, un mezcla-
dor de Banbury, un mezclador de Brabender o ciertas extru-
soras mezcladoras. La resina poliolefínica y el caucho se
20 mezclan a una temperatura suficiente para ablandar la re-
sina o, más comúnmente, a una temperatura superior a su --
punto de fusión. Una vez que la resina poliolefínica y el
caucho fundidos, están íntimamente mezclados, se añade el
agente de curado. El calentamiento y la masticación a las
25 temperaturas de vulcanización, son generalmente adecuados
para completar la formación de reticulación en el espacio
de algunos minutos o menos, pero si se desean tiempos más
cortos, se pueden utilizar temperaturas más altas. Un mar-
30 gen adecuado de temperaturas para la formación de reticu-
lación es entre aproximadamente la temperatura de fusión

1 de la resina de poliolefina, hasta la temperatura de des-
composición del caucho, el cual margen es, comúnmente, de
aproximadamente 125°C a 270°C, variando algo la temperatu-
ra máxima, dependiendo de la composición, de la presencia
5 de agentes antidegradantes y del tiempo de mezclado. Tí-
picamente, el margen está comprendido entre aproximadamen-
te 160 y 250°C. Un margen de temperaturas preferido es
entre aproximadamente 180°C y aproximadamente 230°C. Para
obtener composiciones termoplásticas, es importante que
10 el mezclado continúe sin interrupción hasta que tenga lu-
gar la reticulación. Si se permite una reticulación apre-
ciable después de que se ha interrumpido el mezclado, se
puede obtener una composición termoendurecible no trata-
ble. Unos pocos y sencillos experimentos comprendidos den-
15 tro de los conocimientos de la técnica, utilizando cauchos
y sistemas de agentes de curado, disponibles, bastará pa-
ra determinar su posibilidad de aplicación para la prepa-
ración de los productos mejorados de esta invención. Para
información adicional sobre procedimientos dinámicos de
20 reticulación, véase Gessler y Haslett, patente de Estados
Unidos 3.037.954.

Para preparar las composiciones de la invención
se pueden utilizar métodos distintos de la vulcanización
dinámica de mezclas de caucho de butilo/resina poliolefí-
nica. Por ejemplo, el caucho puede ser totalmente vulca-
nizado en ausencia de la resina, bien sea dinámicamente o
estáticamente, puede ser pulverizado y puede ser mezclado
25 con la resina a una temperatura superior al punto de fu-
sión o de reblandecimiento de la resina poliolefínica. --
30 Siempre que las partículas de caucho reticulado sean pe-

1 queñas, estén bien dispersadas y estén en una concentra-
ción apropiada, las composiciones comprendidas dentro de
la invención se obtienen fácilmente, mezclando caucho re-
ticulado y resina poliolefínica. Por consiguiente, el --
5 término "mezcla" significa aquí, una mezcla que comprende
partículas pequeñas bien dispersadas, de caucho reticula-
do. Una mezcla que está fuera de la invención, debido a
que contiene partículas de caucho deficientemente disper-
sadas o demasiado grandes, puede triturarse por amasado
10 en frío (para reducir el tamaño de partícula hasta un va-
lor inferior a unas 20 micras), preferiblemente inferior
a 10 micras y, más preferiblemente, inferior a 5 micras.
Después de una trituración o pulverización suficiente, se
obtiene una composición de la invención. Frecuentemente,
15 el caso de una dispersión mala o de unas partículas de --
caucho demasiado grandes, es visiblemente evidente a sim-
ple vista y observable en una hoja moldeada. Esto es es-
pecialmente cierto en ausencia de pigmentos y cargas. En
tal caso, la pulverización y el nuevo moldeo proporciona
20 una hoja en la cual no son evidentes los agregados de par-
tículas de caucho o las partículas grandes, o son mucho
menos evidentes a simple vista, y se mejoran en gran mane-
ra las propiedades mecánicas.

El término "caucho de butilo" tal como se utili-
25 za en la memoria y en las reivindicaciones, significa co-
polímeros amorfos y cauchoides, de isobutileno e isopreno,
que contienen de 0,5 a 10, más preferiblemente de 1 a 4%
en peso, de isopreno, y dichos copolímeros halogenados --
con entre 0,1 y aproximadamente 10, preferiblemente entre
30 0,5 y 3,0 % en peso, de cloro o bromo, el cual copolímero

1 clorado se denomina comúnmente caucho de butilo clorado.
Cualquier caucho de butilo es satisfactorio para la prác-
tica de esta invención, pero se prefieren el caucho de bu-
tulo libre de halógenos, que contiene entre 0,6 y 3,0 %
5 de insaturación, prefiriéndose especialmente el caucho de
butilo que tiene una polidispersión de 2,5 o inferior. --
Los cauchos de butilo se preparan por polimerización a --
temperatura baja, en presencia de un catalizador de Frie-
del-Crafts, patentes de Estados Unidos 2.356.128 y --
10 2.944.576. El caucho de butilo puede adquirirse en el co-
mercio, por ejemplo, véase páginas 412 a 414 de Rubber --
World Blue Book, Edición 1975, Materials and Compounding
Ingredients for Rubber.

15 Resinas poliolefínicas termoplásticas adecuadas
comprenden productos sólidos cristalinos, de alto peso mo-
lecular, procedentes de la polimerización de una o más mo-
noolefinas, por procedimientos bien sea a alta presión o
a baja presión. Ejemplos de tales resinas son las resinas
polímeras monoolefínicas isotácticas y sindiotácticas, --
20 miembros representativos de los cuales se pueden adquirir
en el comercio. Los polímeros poliolefínicos no crista-
linos y atácticos, son inadecuados. Ejemplos de olefinas
satisfactorias son etileno, propileno, 1-buteno, 1-pente-
no, 1-hexeno-, 2-metil-1-propeno, 3-metil-1-penteno, 4-me-
25 til-1-penteno, 5-metil-1-hexeno y mezclas de los mismos.
En la práctica de la invención puede emplearse ventajosa-
mente resina poliolefínica termoplástica, que puede adqui-
rirse en el comercio, y, preferiblemente, polietileno o
polipropileno, prefiriéndose el polipropileno.

30 Las composiciones de la invención son todas tra-

1 tables en un mezclador interno, para dar productos que --
forman hojas continuas al llevarlos, a temperaturas supe-
riores a los puntos de reblandecimiento o de cristaliza-
ción de la fase de resina, a los cilindros giratorios de
5 una amasadora de caucho. Las hojas pueden ser tratadas
de nuevo en el mezclador interno, después de alcanzar tem-
peraturas superiores a los puntos de reblandecimiento o
de fusión de la fase de resina. El material se transfor-
ma nuevamente en el estado plástico (estado fundido de la
10 fase de resina), pero al pasar el producto fundido por --
los cilindros de la amasadora de caucho, forma de nuevo
una hoja continua. Además, una hoja de composición elas-
toplástica de esta invención puede ser cortada en trozos
y moldeados por compresión para dar una sola hoja unifor-
15 me con una unión o fusión completa entre los trozos. Es
en el sentido precedente en el que se entiende aquí el --
término "termoplástico". Además, las composiciones elas-
toplásticas de la invención son susceptibles de tratamien-
to ulterior, hasta el grado de que se pueden formar a par-
20 tir de ellas artículos por extrusión, moldeo por inyec-
ción, calandrado, conformación en vacío, estampación en
caliente, etc.

Quando la determinación de materias extraíbles
es un índice apropiado del estado de curado, se produce
25 una composición elastoplástica mejorada mediante reticula-
ción de una mezcla, hasta el grado de que la composición
no contiene más de aproximadamente un 10% en peso del cau-
cho extraíble por ebullición en xileno durante una hora y,
preferiblemente, hasta el grado de que la composición con-
30 tiene menos de un 4% en peso de materia extraíble y, más

1 —preferiblemente, menos del 2% en peso de materia extraí-
ble. En general, cuanto menos extraíble es el caucho, me-
5 —jor son las propiedades, aunque se obtienen propiedades
estimables con un caucho extraíble en una proporción tan
elevada como del 10% del caucho incorporado, más preferi-
blemente, composiciones que comprenden menos del 5% de cau-
cho extraíble. Alternativamente, el contenido de gel re-
10 —gistrado como porcentaje de gel, puede determinarse por
el método de la patente de Estados Unidos 3.203.937, el
cual comprende determinar la cantidad de caucho insoluble
por impregnación de la probeta durante 48 horas, en un di-
solvente del caucho, a la temperatura ambiente, y pesar
15 —residuo seco y realizar las correcciones adecuadas, basa-
das en el conocimiento de la composición. Así, los pesos
iniciales y finales corregidos se obtienen restando del
peso inicial, el peso de los componentes solubles distin-
tos del caucho, tales como aceites extendedores, plastifi-
cantes y componentes de la resina solubles en el disolven-
te orgánico. Cualesquiera pigmentos, resina, cargas, etc.,
20 —insolubles, se restan tanto del peso final como del ini-
cial.

Para emplear la densidad de reticulación como
índice del estado de curado que caracteriza a las composi-
ciones elastoplásticas mejoradas, las mezclas se reticulan
25 —hasta el grado que corresponde a la reticulación del mismo
caucho que en la mezcla reticulada estáticamente bajo pre-
sión en molde, con cantidades del mismo agente de curado
como las que se encuentran en la mezcla, y en condiciones
de tiempo y de temperatura tales que se obtenga una densi-
30 —dad de reticulación eficaz ($\rho/2$) mayor de aproximadamente

1 2 x 10⁻⁵ moles por ml de caucho y, preferiblemente, mayor
de aproximadamente 3 x 10⁻⁵ o incluso más preferiblemente,
mayor de aproximadamente 4 x 10⁻⁵ moles por ml de caucho.
5 Seguidamente, la mezcla se reticula dinámicamente en con-
diciones similares (con la misma cantidad de agente de cu-
rado con relación al contenido de caucho de la mezcla) que
las requeridas para el caucho solo. La densidad de reti-
culación así determinada, puede considerarse como un índi-
ce de la cantidad de vulcanización que proporciona los --
10 elastoplásticos mejorados. Sin embargo, no debe suponerse
por el hecho de que la cantidad de agente de curado se ba-
sa en el contenido de caucho de la mezcla y porque es esta
cantidad la que proporciona con el caucho solo la densidad
de reticulación anteriormente mencionada, que el agente de
15 curado no reacciona con la resina poliolefínica o que no
existe ninguna reacción entre la resina y el caucho. Pue-
den estar implicadas reacciones muy importantes, pero de
extensión limitada, de tal modo que no reticulen la resi-
na hasta el punto de que pierda termoplasticidad. Sin em-
20 bargo, la suposición de que la densidad de reticulación,
determinada como se ha descrito, proporciona una aproxima-
ción utilizable de la densidad de reticulación de las com-
posiciones elastoplásticas, es compatible con las propie-
dades termoplásticas y con el hecho de que pueda separarse
25 desde la composición una gran proporción de la resina po-
liolefínica por extracción con un disolvente de la resina,
tal como xileno a ebullición. La cantidad de resina po-
liolefínica que se ha vuelto insoluble por formación de
reticulación por injertado sobre caucho, no excede en nin-
30 gun caso del 3% en peso, generalmente del 1% en peso o me-

1 nos, de la cantidad de resina poliolefínica de la composición.

5 La densidad de reticulación del caucho se determina por hinchamiento en disolvente, en equilibrio, utilizando la ecuación de Flory-Rehner, J. Rubber Chem. and Tech., 30, página 929. El apropiado parámetro de solubilidad de Huggins para el caucho de butilo/ciclohexano, de 0,433, utilizado en el cálculo, se obtuvo del artículo de revista de Sheehan and Bisio, J. Rubber Chem. & Tech., 39, 10 167. Si el contenido de gel extraído del caucho vulcanizado es bajo, es necesario utilizar la corrección de Bueche, en la que el término $v_r^{1/3}$ se multiplica por la fracción de gel (% gel / 100). La densidad de reticulación es la mitad de la densidad de cadena de retículo eficaz determinada en ausencia de resina. La densidad de reticulación de las mezclas vulcanizadas se entenderá, por lo 15 tanto, en lo que sigue, que se refiere al valor determinado con el mismo caucho que en la mezcla, de la manera descrita. Las composiciones aún más preferidas, satisfacen 20 ambos índices de estado de curado anteriormente descritos, a saber, por estimación de la densidad de reticulación y del porcentaje de caucho extraíble.

25 Los resultados particulares obtenidos mediante el procedimiento de curado dinámico anteriormente descrito, son función del sistema de curado del caucho particular seleccionado. Los agentes de curado y los sistemas de agentes de curado convencionalmente utilizados para -- vulcanizar los cauchos de butilo, son utilizables para la preparación de las composiciones elastoplásticas mejoradas de la invención. En la práctica de la invención se -- 30

1 puede utilizar cualquier agente de curado o sistema de --
agente de curado aplicable para la vulcanización del cau-
cho de butilo o de butilo halogenado, pudiéndose utilizar,
por ejemplo, sistemas de vulcanización de azufre, resina
5 fenólica, óxido metálico, para-quinonadioxima, o bis-ma-
leimida. La selección de cualesquiera sistemas de vulca-
nización particulares, varía dependiendo de la naturaleza
de la resina poliolefínica y del caucho. Sin embargo, un
peróxido orgánico como único agente de vulcanización, no
10 resulta satisfactorio, aunque puede ser utilizado en pe-
queñas cantidades como agente coadyuvante, junto con un
agente de reticulación bifuncional, tal como bismaleimida
de meta-fenileno. Los sistemas de agentes de curado de
15 resinas de fenol-aldehído, se prefieren con o sin agentes
coadyuvantes metálicos, siendo especialmente preferido un
sistema de agentes de curado de resina que comprende re-
sina de fenol-formaldehído bromada y óxido de zinc, paten-
te de Estados Unidos 3.189.567 y 3.220.964. También es
utilizable como medio de curado la radiación de alta ener-
20 gía.

Ejemplos de agentes de reticulación difunciona-
les y trifuncionales adecuados, que pueden ser utilizados
o con otros agentes de reticulación, son la dibenzo-para-
-quinonadioxima, la para-quinonadioxima, meta-fenilen-bis
25 maleimida, el cianurato de trialcoholo, el dimetacrilato
de etilenglicol, el triacrilato de pentaeritrita, el tri
acrilato de trimetilolpropano, y el diacrilato de neopen-
tilglicol. Ejemplos adicionales de agentes de reticula-
ción de acrilato, se describen en la patente de Estados
30 Unidos 3.751.378. Los sistemas de agentes de curado de

1 azufre convencionales son también adecuados, bien sea con
agente de vulcanización de azufre solo o con azufre y ace-
lerador de vulcanización.

5 La cantidad de agente de curado varía dependien-
do del tipo de agente de curado y de la composición de la
mezcla. Debe utilizarse suficiente cantidad de agente de
curado para reticular el caucho, al tiempo que se evitan
cantidades excesivas de agentes de curado, más allá de la
10 cantidad necesaria para curar por completo el caucho, lo
cual puede dar como resultado una disminución de las pro-
piedades. Deben evitarse cantidades elevadas de agentes
de curado o los agentes de curado que conducen a la geli-
ficación de la resina, lo cual reduce la termoplaticidad
de la composición.

15 Las propiedades de las composiciones elastoplás-
ticas de la invención pueden ser modificadas, bien sea an-
tes o después de la vulcanización, mediante la adición de
ingredientes que son convencionales en la formulación de
caucho de butilo, resina poliolefínica y mezclas de los
20 mismos. Ejemplos de tales ingredientes incluyen negro de
humo, sílice, dióxido de titanio, pigmentos coloreados,
arcilla, óxido de zinc, ácido esteárico, aceleradores, --
agentes de vulcanización, azufre, estabilizadores, antide-
gradantes, auxiliares de tratamiento, adhesivos, agentes
25 para dar pegajosidad, plastificantes para el caucho, cera,
inhibidores de la prevulcanización, fibras discontinuas,
tales como fibras de celulosa de madera, y agentes exten-
dedores. La adición de negro de humo, aceite extendedor
para caucho o ambas cosas, preferiblemente antes de la
30 vulcanización dinámica, se recomiendan particularmente.

1 Preferiblemente, el negro de humo y/o el aceite extende-
dor para caucho, se mezclan en una tanda patrón con el cau-
cho, y la tanda patrón se mezcla con la resina poliolefí-
nica. El negro de humo puede mejorar la resistencia a la
5 tracción y aumentar la cantidad de aceite extendedor que
puede ser utilizada. El aceite extendedor puede mejorar
la resistencia al hinchamiento en aceite o productos pe-
trolíferos, la estabilidad frente al calor, la histéresis,
10 el coste y la deformación permanente de las composiciones
elastoplásticas. Son satisfactorios los aceites extende-
dores aromáticos, nafténicos y parafínicos. La adición
de aceite extendedor puede mejorar también la aptitud para
el tratamiento. En cuanto a los aceites extendedores ade-
cuados, se remite a la obra Rubber World Blue Book, cita-
15 do anteriormente, páginas 145 a 190. La cantidad de acei-
te extendedor añadida depende de las propiedades deseadas,
dependiendo el límite superior de la compatibilidad del
aceite particular y de los ingredientes de la mezcla, el
cual límite se excede cuando se produce una excesiva exu-
20 dación del aceite extendedor. Típicamente, se añaden de
5 a 300 partes en peso de aceite extendedor por cada 100
partes de peso combinado de caucho de butilo y resina po-
liolefínica. Usualmente, se añaden de aproximadamente 20
a 200 partes en peso de aceite extendedor, por cada 100
25 partes en peso de caucho presentes en la mezcla, prefirién-
dose cantidades de aproximadamente 50 a 150 partes en peso
de aceite extendedor por cada 100 partes en peso de caucho
de butilo. La adición típica de negro de humo comprende
de aproximadamente 20 a 200 partes en peso de negro de hu-
30 mo por cada 100 partes en peso de caucho y, usualmente, de

1 30 a 150 partes en peso de negro de humo por cada 100 partes en peso del total de caucho y aceite extendedor. La cantidad de negro de humo que puede ser utilizada depende, por lo menos en parte, del tipo de negro de humo y de la cantidad de acéite extendedor presente.

5
10 Cuando se añade al caucho aceite extendedor, se aumenta el margen de proporciones de resina poliolefínica a caucho de butilo de la composición, al tiempo que se conserva todavía la elastoplasticidad. Por ejemplo, con aceite extendedor, puede aumentarse la proporción de resina poliolefínica a caucho de butilo, mientras se conservan todavía las propiedades similares al caucho. Los cauchos de butilo extendidos con aceite, que contienen hasta 200 partes en peso, preferiblemente entre 20 y 150 partes en peso, de aceite extendedor por cada 100 partes en peso de caucho de butilo, son particularmente adecuados. Desde luego, se entiende que no es necesario que el aceite extendedor esté presente antes del curado del caucho, aunque ello es generalmente más deseable, y que las propiedades de la composición elastoplástica de la invención pueden ser modificadas mediante la adición de aceite extendedor, después de que el caucho ha sido curado. Generalmente, la cantidad de aceite extendedor, cuando está presente, está comprendida entre 5 y 40% en peso de la composición total.

25
30 Las composiciones elastoplásticas de la invención son utilizables para la producción de una diversidad de artículos, tales como cubiertas para neumáticos, mangueras, cintas transportadoras, juntas, artículos moldeados y piezas moldeadas. Aquéllas son particularmente uti-

1 lizables para la producción de artículos mediante técnicas
cas de extrusión, moldeo por inyección y moldeo por com-
presión. Las composiciones de la invención son también
5 utilizables para mezclarlas con termoplásticos, en parti-
cular, con resinas poliolefínicas. Las composiciones de
la invención se mezclan con termoplásticos utilizando un
equipo de mezclado convencional. Las propiedades de la
mezcla dependen de las proporciones. Generalmente, la --
cantidad es tal que la mezcla contiene suficiente caucho
10 reticulado para obtener el efecto deseado.

Las propiedades de esfuerzo-deformación de las
composiciones, se determinan de acuerdo con los métodos
de ensayo expuestos en ASTM D638 y ASTM D1566. Se calcu-
la una tenacidad aproximada mediante una ecuación de Grif
15 fith abreviada $(TS)^2/E$ (TS = resistencia a la tracción,
E = módulo de Young). Para un análisis detallado, se ha-
ce referencia a la obra Fracture, editada por H. Liebowitz,
publicada por Academic Press, Nueva York, 1972, capítulo
6, Fracture of Elastomers, de A. N. Gent. El término --
20 "elastoplástico" tal como se utiliza en la memoria y en
las reivindicaciones, significa que la composición es tan-
to elastómera, como se define a continuación, como termo-
plástica, es decir, que la composición puede ser tratada
como un termoplástico, como se ha descrito anteriormente.
25 El término "elastómero" tal como se utiliza en la memoria,
significa una composición que posee la propiedad de con-
traerse forzosamente, en el espacio de 10 minutos, hasta
menos del 160% de su longitud original, después de haber
sido estirada a la temperatura ambiente hasta el doble de
30 su longitud y de haber sido mantenida durante 10 minutos.

1 antes de soltarla. Composiciones especialmente preferi-
das de esta invención, son composiciones cauchoides que
5 tienen valores de deformación bajo tensión de aproximada-
mente un 50% o menos, composiciones que satisfacen la de-
finición de caucho tal como se define en las normas ASTM,
V. 28, página 756 (D1566). Las composiciones más preferi-
das son las composiciones cauchoides que tienen una dure-
za Shore D de 50 ó menor, más preferiblemente de 40 ó me-
nor, o un módulo 100% de 110 kg/cm² o menos, o un módulo
10 de Young inferior a 1.000 kg/cm².

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

15 Para ilustrar la invención, se mezclan resina
poliolefínica, caucho de butilo y óxido de zinc en las --
proporciones indicadas, a 100 revoluciones por minuto en
un mezclador de Brabender, con una temperatura del baño
de aceite de 180°C. Al cabo de 3 minutos, se funde la re-
sina poliolefínica y se obtiene una mezcla uniforme. Se-
guidamente, se añaden agentes de curado y se continúa el
mezclado hasta que se alcanza la consistencia de Brabender
20 máxima (aproximadamente 3 a 5 minutos) y durante 2 minu-
tos más. La composición se retira, se lamina, se devuel-
ve el mezclador de Brabender y se mezcla durante 2 minu-
tos más, a la temperatura indicada. La composición se la-
mina en una laminadora de cilindros y, seguidamente, se
25 moldea por compresión a 220°C y se enfría a menos de 100°C
bajo presión, antes de retirarla. Se determinan y regis-
tran las propiedades de la hoja moldeada.

30 Las composiciones elastoplásticas que ilustran
la invención se muestran en la Tabla I. El caucho de bu-
tilo es un copolímero de isobutileno e isopreno, que con-

1 tiene insaturación de 1,6 % en moles, que tiene una densi-
dad de 0,915 y una viscosidad Mooney (ML 1+8 a 100°C) de
70. El polipropileno es una resina isotáctica, de aplica-
ción general, de baja fluidez, que tiene una densidad de
5 0,902 y un alargamiento a la rotura de 11%. El agente de
curado es una resina de curado, de fenol-formaldehido bro-
mada, (patente de Estados Unidos 2.972.600) vendida por
Schenectady Chemicals, Inc., bajo la marca comercial de
resina SP-1056. Las cantidades de todos los ingredientes
10 se dan en partes en peso. El efecto de variar las propor-
ciones relativas de caucho de butilo y de polipropileno,
se muestra en la Tabla I. El valor entre paréntesis en
la columna del polipropileno indica el porcentaje en peso
de polipropileno de la composición total. Los ejemplos
15 designados por A son muestras testigo que son mezclas pre-
paradas por el mismo método, pero sin agentes de curado.
Los ejemplos designados por B contienen suficiente canti-
dad de agente de curado para curar completamente el cau-
cho de butilo, es decir el caucho de butilo se cura hasta
20 el grado de que es esencialmente insoluble en xileno a
ebullición y tiene una densidad de reticulación de aproxi-
madamente 5×10^{-5} moles por ml. En los ejemplos 1 a 8,
se cargan 10 partes en peso de agente de curado por 100
partes en peso de caucho de butilo. Excepto en el caso
25 del Ejemplo 8, se cargan 5 partes en peso de óxido de zinc
por cada 100 partes en peso de caucho de butilo. Todas
las composiciones que contienen caucho reticulado, a pesar
de la elevada proporción de caucho reticulado, son suscep-
tibles de tratamiento como los materiales termoplásticos
30 y son elastómeros.

1 Los datos muestran que la reticulación del cau-
cho da como resultado una mejora sustancial de las propie-
dades físicas, dependiendo el grado de mejora de la pro-
porción relativa de caucho y polipropileno de la mezcla.
5 Por ejemplo, la resistencia a la tracción aumenta signifi-
cativamente por reticulación del caucho. Sin embargo, la
mejora de resistencia a la tracción depende en gran mane-
ra de la proporción de resina poliolefínica y de caucho
de butilo de la mezcla. Los datos muestran que la mejora
10 de resistencia a la tracción (indicada entre paréntesis)
es mayor cuando las cantidades de polipropileno se encuen-
tran entre 45 y 25 partes en peso por cada 100 partes en
peso del total de resina poliolefínica y caucho.

15

20

25

30

TABLA I

Todo son partes en peso

Ejemplo Nº	Caucho de butilo	Polipropileno (% en peso)	Agente de curado	ZnO
1A	40	60	4,0	2,00
1B	40	60 (56,6)	-	-
2A	50	50	5,0	2,50
2B	50	50 (46,5)	-	-
3A	55	45	5,5	2,76
3B	55	45 (41,5)	-	-
4A	60	40	6,0	3,00
4B	60	40 (36,7)	-	-
5A	65	35	6,5	3,27
5B	65	35 (31,9)	-	-
6A	70	30	7,0	3,50
6B	70	30 (27,2)	-	-
7A	75	25	7,5	3,76
7B	75	25 (22,5)	-	-
8A	80	20	8,0	1,60
8B	80 ¹	20 (17,5)	-	-

1) Contiene además 4,4 partes de caucho neopreno.

TABLA I (cont.)

Ejemplo No	Polipropileno/butilo	TS, kg/cm ²	M 100%, kg/cm ²	E, kg/cm ²	Alargamiento a la rotura, %	TS ² /E, kg/cm ²	Esfuerzo real de rotura, kg/cm ²	Deformación por tensión, %	Dureza Shore D	Estabilidad dimensional % (a 185°C)
1A	60/40	155	129	3556	490	7	915	76	54	-
1B		267 (112)	146	2204	460	32	1495	44 (32)	54	+34,5
2A	50/50	109	96	1994	400	6	545	77	45	-
2B		238 (129)	125	1373	380	41	1142	34 (43)	46	+10,3
3A	45/55	86	79	1362	350	5	387	77	39	-
3B		229 (143)	105	927	410	57	1172	29 (48)	42	+ 5,2
4A	40/60	57	52	620	320	5	239	78	29	-
4B		220 (163)	95	636	380	76	1056	23 (55)	39	+ 6,3
5A	35/65	33	31	200	390	5	162	79	19	-
5B		196 (163)	76	331	390	116	960	17 (62)	33	- 1,2
6A	30/70	21	20	84	540	5	134	73	12	-
6B		187 (166)	69	244	360	143	860	12 (61)	30	- 3,5
7A	25/75	6	8	20	1400	2	90	68	8	-
7B		159 (153)	56	144	320	176	668	8 (60)	26	- 5,8
8A	20/80	4	6	13	1500 +	1	64	42	4	-
8B		115 (111)	45	100	290	132	450	6 (36)	21	- 3,5

*TS = resistencia a la tracción; M 100% = módulo 100%; E = módulo de Young; TS²/E = tenacidad

1 Una representación gráfica del aumento de resistencia a
la tracción en función de la composición, muestra que la
mejora de la resistencia a la tracción es máxima entre 55
5 y 75 partes en peso de caucho de butilo por cada 100 par-
tes en peso del total de caucho y polipropileno. Los da-
tos muestran también que la rigidez y la dureza de las --
composiciones se reducen cuando la cantidad de polipropi-
lino es del 45 % en peso o menos, de la composición. La
tenacidad (TS^2/E) se mejora sustancialmente cuando la can-
10 tidad de polipropileno es inferior a la cantidad de caucho
de butilo en la mezcla. Los datos muestran también que
la mejora de elasticidad (variación de la deformación por
tensión indicada entre paréntesis) depende de la propor-
ción de polipropileno presente en la mezcla. Una repre-
15 sentación gráfica de la variación de deformación por ten-
sión en función de la composición, muestra que la mejora
de la deformación por tensión es máxima cuando la mezcla
contiene entre 45 y 25 partes en peso de polipropileno --
por cada 100 partes en peso del total de polipropileno y
20 caucho de butilo. Especialmente significativos son los
datos de estabilidad dimensional a alta temperatura, los
cuales muestran que las composiciones de los Ejemplos 3 a
8 poseen una estabilidad dimensional a alta temperatura
mayor que las composiciones que contienen cantidades mayo-
25 res de polipropileno, cuya resistencia a la deformación es
importante en aquellas aplicaciones en las que un artículo
se expone durante el uso a temperaturas elevadas. La pro-
piedad se determina por calentamiento de una muestra de 2
mm de espesor a 185°C, durante 5 minutos, bajo un esfuer-
30 zo de tracción de 0,2 kg/cm², y determinando la variación

1 respecto de la longitud original, después de enfriamiento
bajo tensión. La estabilidad, expresada como porcentaje
de variación, se calcula dividiendo la variación de longi-
tud por la longitud de la muestra original antes de calen-
5 tar, y multiplicando por 100. Un signo más significa que
se ha producido un aumento de longitud, y un signo menos
significa que se ha producido una disminución de longitud,
durante la exposición a la temperatura elevada.

10 Las composiciones elastoplásticas de la inven-
ción, que contienen negro de humo y aceite extendedor, se
ilustran en la Tabla II. El caucho de butilo y el poli-
propileno son los mismos que se han utilizado en la Tabla
I, conteniendo todos los ejemplos 60 partes en peso de --
caucho de butilo y 40 partes en peso de polipropileno. El
15 negro de humo (N-110) y el aceite extendedor parafínico
(Sunpar 2280) en las proporciones indicadas, se mezclan
con el caucho de butilo, antes de añadir el polipropileno.
Una vez que los polímeros han sido mezclados a fondo, se
añaden 6 partes en peso de resina de curado, 3 partes en
20 peso de óxido de zinc y 0,6 partes en peso de ácido esteá-
rico. El método es el mismo que en la Tabla I, a excep-
ción de que la velocidad del mezclador de Brabender es de
80 revoluciones por minuto. Todas las composiciones de
los ejemplos 9 a 19, son elastómeras y susceptibles de --
25 tratamiento como materiales termoplásticos.

Los datos muestran que las composiciones que --
contienen cantidades grandes de aceite extendedor y de ne-
gro de humo, poseen propiedades físicas estimables, in-
cluída la resistencia a la tracción. Se apreciará que la
30 composición de la Tabla II representa elastoplásticos eco-

1 -nómicamente atractivos, puesto que el negro de humo y el
aceite extendedor son menos caros que otros ingredientes,
especialmente que el caucho de butilo. Por ejemplo, en
5 el Ejemplo 19 la composición muestra propiedades físicas
útiles, pero contiene sólo aproximadamente un 20% en peso
de caucho de butilo y aproximadamente un 13% en peso de
polipropileno, siendo aproximadamente el 64% de la compo-
sición, negro de humo y aceite extendedor.

10

15

20

25

30

21127

TABLA II

Ejemplo Nº	Negro de humo (partes en peso)	Aceite ex- tendedor (partes en peso)	TS, * kg/cm ²	M 100%* kg/cm ²	E, * kg/cm ²	Alargamiento a la rotura, %	Deformación por tensión, %	Dureza Shore A
4B	-	-	220	95	636	380	23	88
9	18	36	121	57	203	300	14	82
10	48	36	113	50	176	370	22,5	82
11	60	-	102	102	949	140	48,5	96
12	60	18	148	100	235	200	30	90
13	60	36	135	76	166	220	14,5	82
14	60	48	87	39	149	350	23	83
15	60	60	77	40	97	330	22,5	76
16	72	60	90	46	123	270	21	79
17	84	60	111	71	160	180	20	84
18	105	60	95	85	227	120	34	88
19	105	90	80	55	104	170	22	80

* TS = resistencia a la tracción; M 100% = módulo 100%; E = módulo de Young.

1 Una composición elastoplástica de la invención,
que comprende polietileno como resina poliolefínica, se
ilustra en la Tabla III. La composición y el método de
preparación, son iguales que en el Ejemplo 4 a excepción
5 de que en lugar del polipropileno se utilizan 40 partes
en peso de polietileno (resina de calidad para moldeo por
soplado, que tiene índice de fusión de 0,6 g/10 minutos,
densidad de 0,960, y alargamiento a la rotura de 600%).
Los datos muestran que mediante el curado del caucho, se
10 consigue una mejora sustancial de resistencia a la trac-
ción, tenacidad y deformación por tensión.

15

20

25

30

21127

TABLA III

Ejemplo Nº	Agente de curado	TS, [⊕] kg/cm ²	M 100% [⊕] kg/cm ²	E, [⊕] kg/cm ²	Alargamiento a la rotura, %	TS ² /E [⊕] kg/cm ²	Deformación por tensión, %	Dureza Shore D
20A	No	48	52	561	170	4	73	30
20B	Si	152 (104)	82	542	310	43	28 (45)	34

⊕TS = resistencia a la tracción; M 100% = módulo 100%; E = módulo de Young; TS²/E = tenacidad

1 Las composiciones elastoplásticas de la inven-
ción, que comprenden diferentes tipos de caucho de butilo,
se ilustran en la Tabla IV. Las composiciones y el méto-
do de preparación, son iguales que en el Ejemplo 4, a ex-
5 cepción de que el tipo de caucho de butilo se varía como
se indica (el ejemplo 23 es un duplicado del Ejemplo 4,
utilizando el mismo caucho). Los datos demuestran que
son satisfactorios una amplia variedad de cauchos de bu-
tilo, y que el grado de insaturación o la viscosidad Moo-
10 ney del caucho no reticulado, no afectan sustancialmente
a las propiedades físicas de las composiciones elastoplás-
ticas resultantes.

15

20

25

30

21127

TABLA IV

Ejem- plo Nº	Tipo de caucho	TS, [•] kg/cm ²	M 100% [•] kg/cm ²	E, [•] kg/cm ²	TS ² /E [•] kg/cm ²	Alargamiento a la rotura, %	Deformación por tensión, %	Dureza Shore D
21A 21B	Caucho de butilo Insaturación 0,7 % moles Viscosidad Mooney 65	47 178	44 76	507 511	4 62	250 440	84 23	31 35
22A 22B	Caucho de butilo Insaturación 1,5 % mol. Viscosidad Mooney 50-60	69 191	63 84	806 555	6 66	310 430	73 24	35 34
23A 23B	Caucho de butilo Insaturación 1,6 % mol. Viscosidad Mooney 70	45 194	45 90	416 568	5 66	270 350	82 24	31 37
24A 24B	Caucho de butilo Insaturación 2,2 % mol. Viscosidad Mooney 46	31 162	31 79	310 517	3 51	180 370	82 24	28 32
25A 25B	Caucho de clorobutilo Insaturación 1,1-1,7 % mol. Viscosidad Mooney 50-60	75 176	69 95	750 546	8 57	260 340	76 24	36 42
26A 26B1	Caucho de bromobutilo (X-2) 1,8 a 2,4 % en peso de bromo Viscosidad Mooney 52	84 129	70 92	761 716	9 23	380 300	70 31	36 42

¹Se cargan dos partes en peso de óxido de zinc (en lugar de 5) por cada 100 partes en peso de caucho.

[•]TS = resistencia a la tracción; M 100% = módulo 100%; E = módulo de Young; TS²/E = tenacidad.

1 En la Tabla V se muestra el efecto de la concen-
tración de agente de curado. La composición de la mezcla
comprende 60 partes en peso de caucho de butilo, 30 par-
tes en peso de polipropileno, 1,2 partes en peso de óxido
5 de zinc (excepto para el ejemplo 32) y las cantidades in-
dicadas en partes en peso, de resina de curado. El caucho
de butilo, el polipropileno y el agente de curado, son --
los mismos que en el Ejemplo 4. Las composiciones se pre-
paran en un mezclador de Brabender, por el método descri-
10 to anteriormente. El ejemplo 27 es un ejemplo testigo --
sin agente de curado, y el Ejemplo 32 no contiene óxido
de zinc. Los datos indican que para desarrollar comple-
tamente unas buenas propiedades físicas, tales como ele-
vada resistencia a la tracción y baja deformación de ten-
15 sión, la cantidad de agente de curado debe ser suficiente
para dar una densidad de reticulación superior a 2×10^{-5}
moles por ml de caucho y que el contenido de gel debe ser
mayor del 90% del caucho, en la composición. La varia-
ción de resistencia a la tracción por el curado, es indi-
20 cativa del estado de curado, siendo indicativo de un cau-
cho de butilo totalmente curado, un aumento del 100% de
la resistencia a la tracción. Las composiciones de la in-
vención muestran aumentos similares de resistencia a la
tracción por curado, mostrando las composiciones preferi-
25 das unas resistencias a la tracción del 100% de la que --
muestra la mezcla sin curar, o superiores, y exhibiendo
las composiciones más preferidas, unas resistencias a la
tracción de por lo menos un 200% de la que muestra la mez-
cla sin curar, o superiores. Véanse Tablas I, III, IV
30 y V.

TABLA V

Ejemplo Nº	Agente de curado	TS, [•] kg/cm ²	M 100% [•] kg/cm ²	E, [•] kg/cm ²	TS ² /E, [•] kg/cm ²	Alarga- miento a la ro- tura, %	Deforma- ción por tensión, %	Dureza Shore D	V/2x10 ⁻⁵	Caucho reticulado inso- luble, % en peso	
										Xileno a ebullición	Ciclohexano a la temperatu- ra ambiente
27	0	45	45	416	5	270	82	31	0	-	-
28	0,6	88	73	667	12	310	65	38	0,8	90	90
29	1,2	115	85	838	16	320	47	41	2,9	97	97
30	2,4	132	86	755	23	350	35	42	4,8	98	99
31	4,8	148	91	752	29	350	30	42	6,3	98	99
32	6,0	195	90	423	90	360	22	43	4,2	96	97
33	6,0	172	87	574	52	410	26	43	5,8	98	98
34	9,0	184	102	650	52	340	29	43	5,3	95	97

[•]TS = resistencia a la tracción; M 100% = módulo 100%; E = módulo de Young; TS²/E = tenacidad.

1 Las composiciones elastoplásticas de la inven-
ción, en las cuales el caucho se reticula utilizando un
sistema de curado de azufre, se ilustran en la Tabla VI.
El método de preparación es el mismo que en la Tabla I.
5 La mezcla comprende una mezcla de 60 partes en peso de --
caucho de butilo y 40 partes en peso de polipropileno (el
caucho y la resina poliolefínica son los mismos que en el
Ejemplo 4). El ejemplo 35, que es un ejemplo testigo, --
comprende una mezcla de caucho de butilo y de polipropile-
10 no, sin ningún otro aditivo. El ejemplo 36 ilustra un
sistema de curado semieficaz, que utiliza una proporción
alta de azufre acelerador, y el Ejemplo 37 ilustra un sis-
tema de curado de azufre convencional, utilizando altas
cantidades de azufre. El sistema de curado del Ejemplo
15 36 consiste en (todas las partes en peso) 3,0 partes de
óxido de zinc, 0,6 partes de ácido esteárico, 1,2 partes
de disulfuro de bis-2-benzotiazolilo, 0,6 partes de disul-
furo de tetrametiltiuram, y 0,6 partes de azufre. El sis-
tema de curado del Ejemplo 37 consiste en (todas las par-
tes en peso) 3,0 partes de óxido de zinc, 1,2 partes de
20 ácido esteárico, 0,45 partes de disulfuro de bis-2-benzo
tiazolilo, 0,9 partes de disulfuro de tetrametiltiuram, y
1,8 partes de azufre. Los datos demuestran que se pueden
obtener con sistemas de curado de azufre, composiciones
25 elastoplásticas satisfactorias.

30

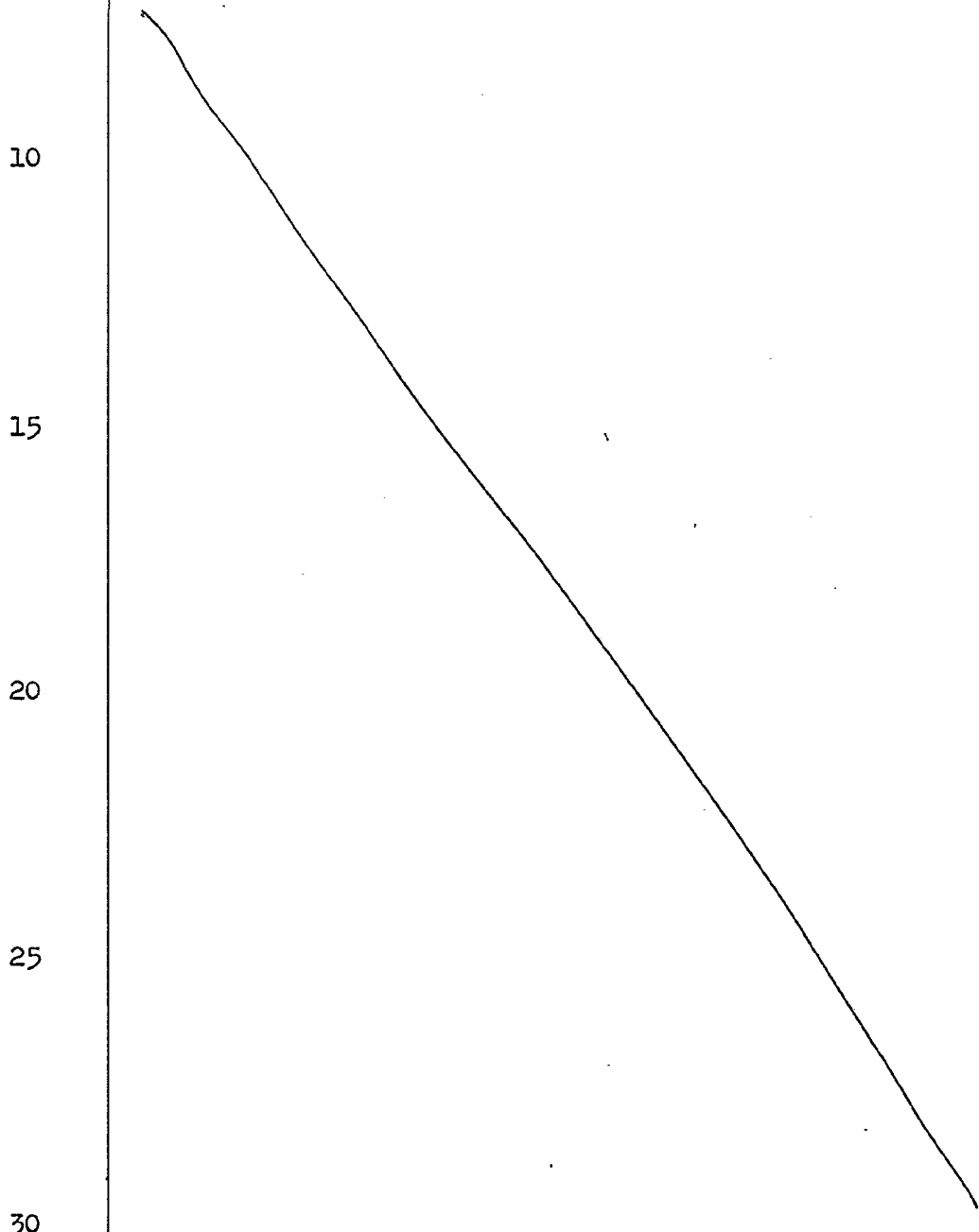
21127

TABLA VI

Ejemplo Nº	TS,* kg/cm ²	M 100%,* kg/cm ²	E,* kg/cm ²	Alargamiento de rotura, %	TS ² /E* kg/cm ²	Dureza Shore D	Deformación por tensión, %
35	56	53	503	260	6	27	74
36	119	59	424	470	33	32	27
37	166	110	838	310	33	-	23

*TS = resistencia a la tracción; M 100% = módulo 100%; E = módulo de Young; TS²/E = tenacidad

1 Aunque la invención se ha ilustrado mediante --
ejemplos típicos, no está limitada a ellos. Se pueden --
efectuar cambios y modificaciones en los ejemplos de la
5 invención, escogidos aquí con fines de exposición, que no
constituyen una desviación del espíritu y alcance de la
invención.



1

REIVINDICACIONES

5

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

10

15

20

1ª.- Un procedimiento para preparar una composición elastómera y termoplástica, que comprende preparar una composición no vulcanizada pero vulcanizable, mezclando a una temperatura para reblandecer la resina, aproximadamente 60 a 20 partes en peso de resina de poliolefina termoplástica cristalina, aproximadamente 40 a 80 partes en peso de caucho de butilo por 100 partes totales en peso de resina de poliolefina y caucho de butilo, y uno o más ingredientes de vulcanización en una cantidad suficiente para vulcanizar el caucho de butilo, hasta un contenido de gel de al menos 90% en xileno a ebullición o hasta una densidad de reticulación eficaz de al menos 2×10^{-5} moles por mililitro de caucho, a continuación amasar-triturar la mezcla continuamente a 125°C-270°C hasta que el caucho de butilo se vulcaniza hasta el contenido de gel o la densidad de reticulación antes indicada.

25

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que se mezcla de entre aproximadamente 60 y 20 partes en peso de resina poliolefínica y entre aproximadamente 40 y 80 partes en peso de caucho de butilo, por cada 100 partes en peso del total de resina poliolefínica y caucho de butilo.

30

1 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en la cual la cantidad de resina poliolefínica es suficien-
te para comunicar termoplasticidad a la composición hasta
5 un 45% en peso del peso combinado de dicha resina, dicho
caucho de butilo y dicho aceite extendedor.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 3ª,
en el cual la mezcla contiene por lo menos 50 partes en
peso de caucho de butilo por cada 100 partes en peso del
total de resina poliolefínica y caucho de butilo.

10 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª,
en el que se mezcla de entre aproximadamente 20 y 45 par-
tes en peso de resina poliolefínica y entre aproximadamen-
te 80 y 55 partes en peso de caucho de butilo por cada 100
partes en peso del total de resina poliolefínica y caucho
15 de butilo.

6ª.- El procedimiento de la reivindicación 3ª,
en el que se emplean además entre 20 y 150 partes de acei-
te extendedor por cada 100 partes en peso de caucho de bu-
tilo.

20 7ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª,
en el cual la resina es polipropileno o polietileno y el
caucho está exento de halógeno.

25 8ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª,
en el cual la mezcla comprende de aproximadamente 25 a 45
partes en peso de polipropileno y de aproximadamente 75 a
55 partes en peso de caucho de butilo, por cada 100 partes
en peso del total de poliolefina y caucho de butilo.

9ª.- El procedimiento de la reivindicación 8ª,
en el cual el caucho está reticulado hasta el grado de que
es insoluble por lo menos en un 96% en peso, en xileno a

1 ebullición, o hasta el grado de que contiene por lo menos aproximadamente 3×10^{-5} moles de reticulaciones eficaces por ml.

5 10ª.- El procedimiento de la reivindicación 9ª, en el cual el caucho está reticulado hasta el grado de que contiene por lo menos 4×10^{-5} moles de reticulaciones eficaces por ml.

10 11ª.- El procedimiento de la reivindicación 9ª, en el cual la mezcla comprende entre aproximadamente 30 y aproximadamente 40 partes en peso de polipropileno y entre aproximadamente 60 y aproximadamente 70 partes en peso de caucho de butilo por cada 100 partes en peso combinado de polipropileno y caucho de butilo.

15 12ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que se amasa-tritura la mezcla y agente de reticulación, a la temperatura de reticulación, hasta que el caucho está reticulado.

20 13ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª, en el que se amasa-tritura, la mezcla y agente de reticulación, a la temperatura de reticulación, hasta que el caucho está reticulado.

25 14ª.- El procedimiento de la reivindicación 13ª, en el cual el agente de curado es una resina de curado de fenol-aldehído.

30 15ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª, en el cual la tenacidad, TS^2/E , es de por lo menos 50 kg/cm^2 , donde TS es la resistencia a la rotura por tracción y E es el módulo de Young.

16ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª, en el que la composición resultante tiene una estabilidad

1 a alta temperatura, de tal magnitud que la variación de longitud a 185°C durante 5 minutos, bajo un esfuerzo de 0,2 kg/cm², no es superior al 7% de su longitud original a la temperatura ambiente.

5 17ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª, en el que la composición resultante tiene una resistencia a la tracción un 100% mayor que la de la mezcla no curada.

10 18ª.- El procedimiento de la reivindicación 16ª, en el que la composición resultante tiene una resistencia a la tracción de un 200% o más que la de la mezcla no curada.

19ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION ELASTOMERA Y TERMOPLASTICA.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 ENE. 1978

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder



pen