

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 465388	(10) A 1
(21)	FECHA DE PRESENTACION 29 DIC. 1977	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 JUL. 1978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
76 38 971	23 de diciembre de 1976	FRANCIA

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

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA COMPOSICION DE CAUCHO ADHERENTE Y RIGIDA.

(71) SOLICITANTE (S)
COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
5, rue Michel Ange, PARIS 16 ^e , Francia.

(72) INVENTOR (ES)
Frédéric Albert BOUTEVILLE, Pierre BUREL, René REGUERRE.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

La presente invención, en la que han colaborado los Sres. Frédéric Albert BOUTEVILLE, Pierre BUREL y René REGUERRE, se refiere a nuevas composiciones a base de cauchos, a su procedimiento de preparación y a las aplicaciones de dichas composiciones.

Por composiciones a base de cauchos, ha de entenderse, en esta descripción, composiciones que contienen caucho butilo despolimerizado y otro caucho.

El caucho butilo es un copolímero del isobutileno y de una diolefina, tal como isopreno ó butadieno. El caucho butilo puede ser despolimerizado en particular por los silicatos de aluminio como por ejemplo el caolín, a temperaturas próximas de 130°C. Esta despolimerización, que hace disminuir la masa molecular en peso del caucho butilo en algunas centenas de millares a algunos millares, conduce a la formación de productos que tienen un poder pegadizo importante. Estos productos podrían emplearse, en particular, como másticos, pero su falta de rigidez limita su uso.

La entidad solicitante ha encontrado el medio de eliminar este inconveniente.

La finalidad de la presente invención es por tanto conseguir composiciones a base de cauchos que tengan un excelente poder pegadizo y una rigidez suficiente.

La presente invención tiene como primera finalidad composiciones que se caracterizan porque contienen una mezcla de caucho butilo despolimerizado y al menos otro caucho.

El procedimiento de preparación de las composiciones constituye un segundo objetivo de la invención.

Las aplicaciones de las composiciones conforme a la invención constituyen también una tercera finalidad de la in-

vención.

Las composiciones conforme a la presente invención contienen, además del caucho butilo despolimerizado, al menos otro caucho que puede elegirse en el grupo constituido por los terpolímeros de etileno, propileno y dieno conjugado denominados a continuación E.P.D.M. policloropreno, caucho natural, polilisopreno, polibutadieno, copolímeros de butadieno y de estireno, caucho nitrilo, caucho de poliuretano, polinorboneno.

Las proporciones relativas de caucho butilo despolimerizado y del otro caucho, dependen de la utilización considerada, aumentando el poder pegante con la proporción en caucho butilo despolimerizado.

Las composiciones conforme a la invención pueden contener, para 100 partes en peso de la mezcla de caucho butilo despolimerizado y del otro caucho, de 10 a 90 partes en peso de caucho butilo despolimerizado y de 90 a 10 partes en peso del otro caucho.

La elección del otro caucho empleado con el caucho butilo despolimerizado depende de la naturaleza de la utilización considerada, en función de las propiedades, además de la rigidez, que el otro caucho puede aportar a la composición. Así, pues, por ejemplo, el E.P.D.M. aporta una resistencia al ozono y el policloropreno un poder pegante todavía mejorado.

Las composiciones conforme a la invención se obtienen mezclando caucho butilo y al menos otro caucho en presencia de un agente de despolimerización. Este agente despolimerizante puede ser inerte frente al otro caucho. Este es el caso en particular de los silicatos de aluminio, como el caolín hidratado ó anhídrido.

En el caso del caolín, la preparación de las composi

ciones puede efectuarse a una temperatura comprendida entre 130 y 250°C.

Además de una misión de despolimerización frente al caucho butilo, el agente puede tener igualmente una misión de reticulación frente al otro caucho. Este es el caso en particular de los peróxidos, como los peróxidos de benzoilo ó de dicumilo, frente al E.P.D.M.

En el caso de los peróxidos, la preparación de las composiciones puede efectuarse en dos tiempos. El primer tiempo es efectuado a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición de los peróxidos, en general 140°C. Así pues, la despolimerización del caucho butilo no se realiza y la composición obtenida no tiene todavía poder pegante, lo que facilita su colocación. Después de esta colocación, la composición es calentada por encima de la temperatura de descomposición de los peróxidos, es así reblandecida y adherida fuertemente en el lugar deseado. Los medios de calentamiento utilizados pueden ser variados: micro-ondas, infrarrojos, vapor de agua, aire caliente.

Las composiciones según la invención pueden contener igualmente, además de los agentes de despolimerización del caucho butilo, ingredientes utilizados corrientemente en la industria del caucho, como por ejemplo cargas, tales como la sílice, ó activadores de vulcanización, como los óxidos de cinc y de magnesio así como plastificantes, como los agentes.

Las composiciones conformes a la presente invención pueden tener numerosas aplicaciones, según la naturaleza del caucho y del agente de despolimerización utilizados. Se puede en particular emplearles como másticos aplicables a diferentes temperaturas, directamente con ayuda de una pistola, por ejem-

plo, en forma de tiras ó perfilados ó en forma de bandas complejas, aplicándose el mástico sobre un soporte.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención de forma no limitativa.

5

EJEMPLO 1

Este ejemplo se refiere a la preparación de composiciones conforme a la invención y a su aplicación en la confección de bandas complejas protectoras.

10

Se preparan cuatro composiciones A, B, C y D del siguiente modo:

- en un mezclador interno del tipo Banbury, se coloca caucho butilo nº 1, E.P.D.M. Nº 1 y caolín calcinado.

Las características de estos diferentes compuestos son las siguientes:

15

- el caucho butilo nº 1, comercializado por la compañía Francaise de Raffinage con el nombre de TOTAL BUTIL NO5 es un copolímero de isobutileno y de isopreno que comprende de 0,6 a 1 % en peso de isopreno, de masa molecular media en peso $\overline{M}_w = 350\ 000$.

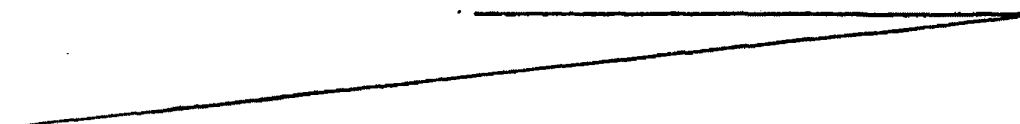
20

- E.P.D.M. nº 1, comercializado por la compagnie Francaise de Raffinage con el nombre de EP TOTAL 435 es un terpolímero de etileno, de propileno y etilideno norboneno.

- El caolín es un caolín de calidad B, según la norma francesa NET 45 008.

25

La tabla I siguiente da las proporciones, en partes en peso, de los diferentes constituyentes utilizados para la preparación de las composiciones A, B, C y D:



T A B L A I

COMPOSICION	BUTILO Nº 1	E.P.D.M. Nº 1	CAOLIN
A	25	75	120
B	50	50	120
C	75	25	120
D	85	15	120

5

10

Se mezcla los diferentes constituyentes dejando la temperatura que se eleve hasta 130°C. Cuando la temperatura ha alcanzado este valor, se continúa el mezclado durante 3 minutos.

15

Las composiciones obtenidas son aplicadas por calandrado sobre una película de polietileno.

Los complejos así obtenidos son flexibles, pegajosos y térmicamente aislantes en un gran intervalo de temperatura (-40°C a + 100°C).

20

Estos complejos pueden en particular servir para la protección de tuberías.

EJEMPLO 2

25

Este ejemplo se refiere a la preparación de composiciones conforme a la invención y a su aplicación en la confección de másticos que pueden utilizarse a la temperatura ordinaria.

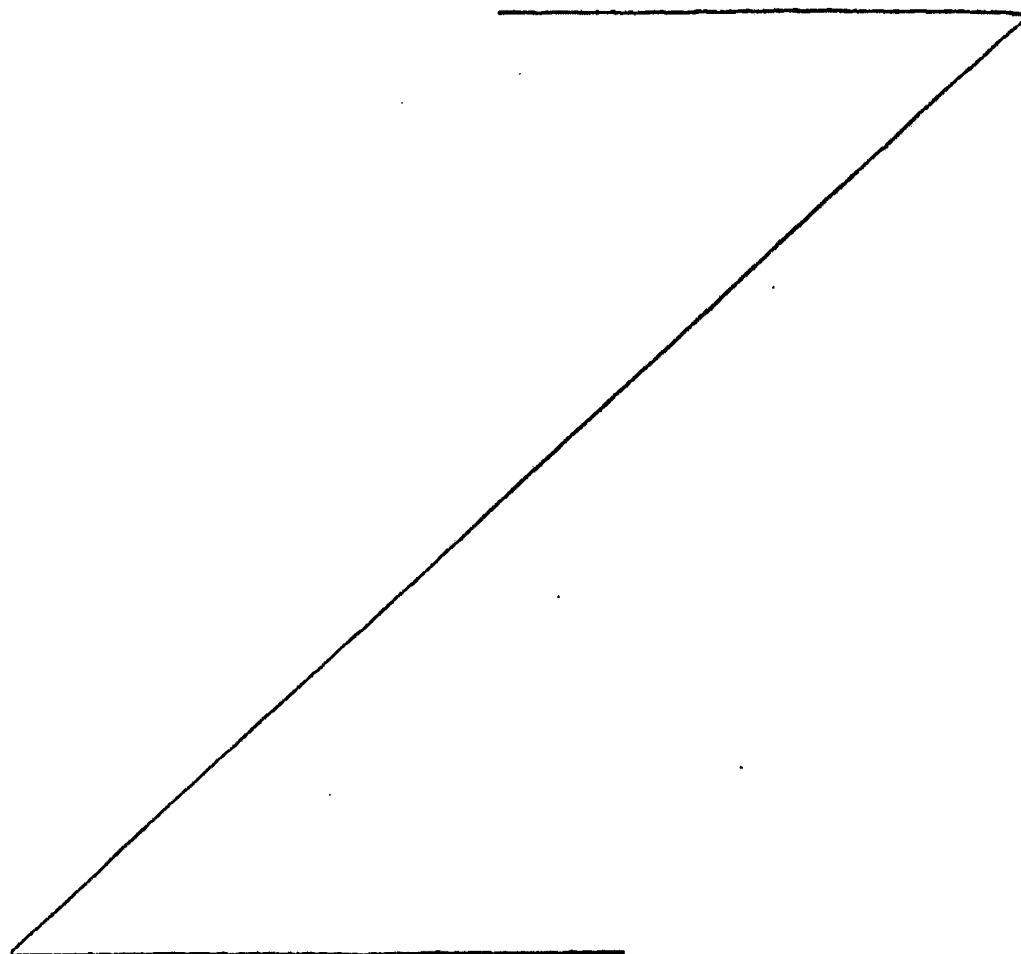
30

Se prepara una mezcla principal del siguiente modo: en un mezclador interno del tipo Banbury, se colocan 50 partes en peso de E.P.D.M. nº 1 del ejemplo 1, 50 partes en peso del butilo nº 1 del ejemplo 1, y 120 partes en peso de un caolín no

calcinado.

Se mezcla los diferentes constituyentes dejando la temperatura que se eleve hasta 130°C aproximadamente. Cuando la temperatura alcanza este valor, se continúa el mezclado durante 3 minutos aproximadamente.

A continuación se prepara, a partir de la mezcla principal, a la que se añade diferentes ingredientes en un mezclador abierto, seis composiciones E, F, G, H, I y J. La tabla II siguiente da las proporciones en partes en peso, de los diferentes constituyentes utilizados en la preparación de las composiciones E, F, G, H, I y J, así como las propiedades de las composiciones obtenidas.



T A B L A II

Composición		E	F	G	H	I	J
Constitución en partes en peso	Butilo nº 1	50	50	50	50	50	50
	EP.D.M nº 1	50	50	50	50	50	50
	caolín	120	120	120	120	120	120
	aceite 200 neutro	150	200	100	0	200	0
	Gatsch	0	0	0	200	0	200
	talco	300	0	0	0	500	500
	yeso	0	500	500	500	0	0
densidad		1,40	1,45	1,66	1,46	1,46	1,56
Plasticidad Williams (1) a 23°C, en mm		3,95	2,89	8,07	7,89	3,45	9,09
Recuperación elástica (2) a 23°C, en mm		0,22	0,06	15	1,01	14	80
Comportamiento en cilindro (3)		bueno	pegadizo	bueno	bueno	bueno	bueno
Ensayo a la pistola (4) m/mn		0,20	1,24	0,00	0,24	0,54	0,60

(1) La plasticidad Williams es la medida del aplastamiento a 23°C, mediante un peso de 1 kg, durante 3 minutos, de una probeta constituida por una bola de 2 cm³ de la composición considerada. El valor dado indica la altura de la probeta después del aplastamiento. Así pues, la composición H es muy resistente y puede ser extruida.

(2) La recuperación elástica es la medida de la altura recuperada por la muestra, un minuto después de la supresión del aplastamiento.

(3) El comportamiento en cilindro indica la aptitud de la composición para desprenderse de los cilindros.

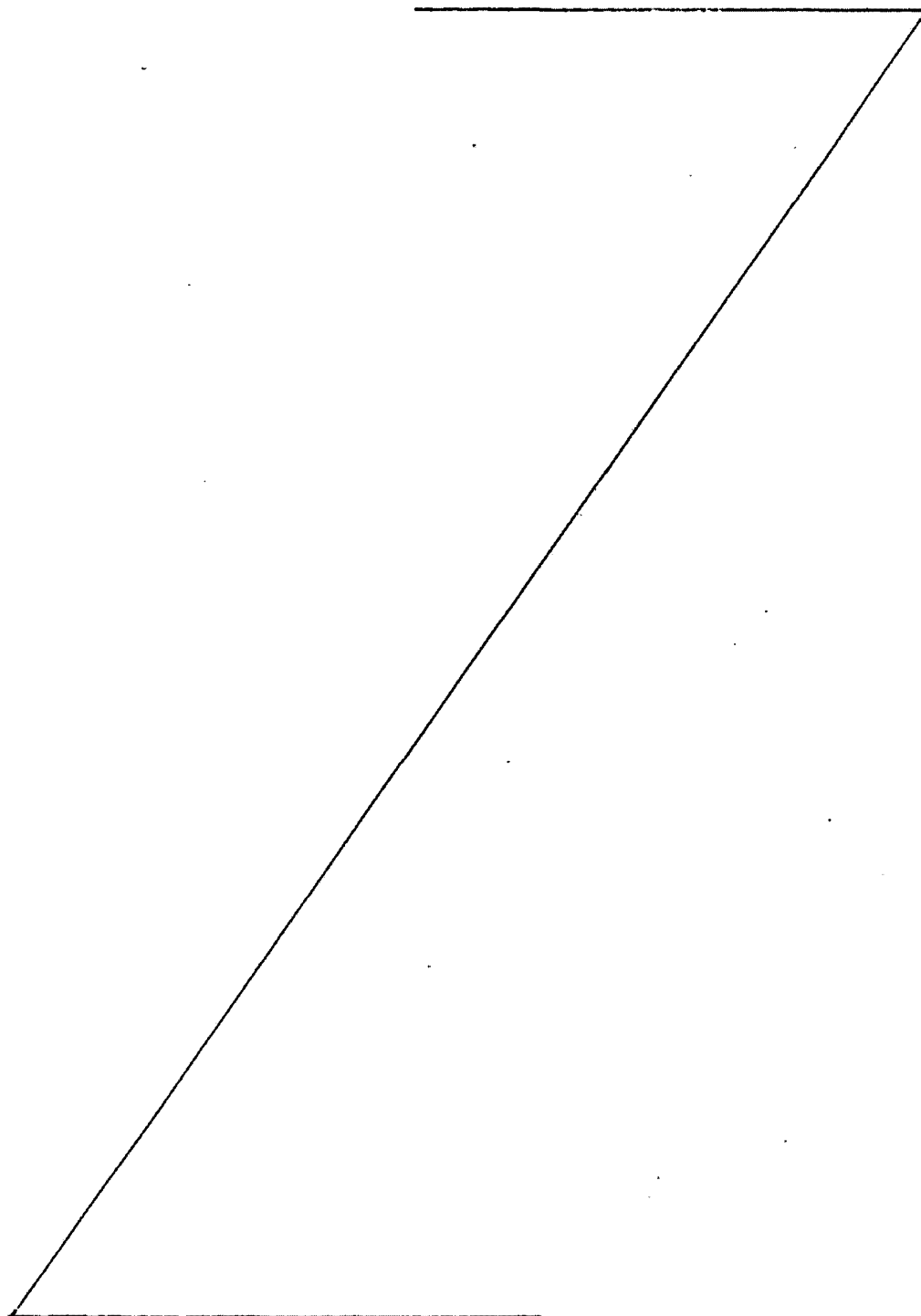
(4) El ensayo a la pistola indica la aptitud de la composición para aplicarse con pistola. La composición se introduce en una pistola, se aplica una presión de 8 kg/cm² y se fuerza la composición a pasar a través de una tobera de 1 cm² de sección. La medida indica el caudal en metros por minuto. Se observa que la composición F puede ser fácilmente aplicada con pistola.

EJEMPLO 3

Este ejemplo se refiere a la preparación de composiciones conforme a la invención y a su aplicación en la confección de másticos reticulables.

Se prepara 5 composiciones K, L, M, N y O, del siguiente modo: en un mezclado interno del tipo Banbury, se coloca caucho butilo, otro caucho y un agente de reticulación y de despolimerización constituido por un peróxido. Después del mezclado a una temperatura máxima de 130°C aproximadamente, se mezcla las mezclas obtenidas en un mezclador abierto donde se añaden diferentes ingredientes. Las composiciones obtenidas pueden extruirse en forma de perfilados.

La tabla III siguiente dá las proporciones, en partes en peso, así como la naturaleza de los diferentes constituyentes utilizados en la preparación de las composiciones K, L, M, N y O.



T A B L A III

Familia del constituyente	Naturaleza exacta	K	L	M	N	O
Caucho buti- lo	Butilo nº 2 (a)	80	75			80
	Butilo nº 1 del ejemplo 1	-	-	90	80	
Otros cauchos	E.P.D.M. nº 1 del ejem- plo 1	20				
	Policloropreno nº 1 (b)		25			
	Policloropreno nº 2 (c)			10		
	Poliuretano (f)				20	
	Polinorboneno (g)					20
Peróxido	Peróxido de dicumilo (d)	8		10	8	8
	1,1 bis (terciobutil per oxi) 3,3-5 trimetilciclo hexano		10			
Cargas	Negro de carbono PEF N 550	50				50
	Sílice (e)		50	25		20
Agente de vulcaniza- ción	Azufre	0,2			0,2	
Activadores de vulcani- zación	Oxido de zinc	5	10	10	5	10
	Oxido de magnesio		2	4		
	Acido esteárico	1	1		1	1
Plastifican te	Polibuteno de $\overline{M}_w = 900$	10				

- a) Butilo nº 2 = copolímero de isobutileno y de isopreno en grados de isopreno superior al 2 %, de masa molecular en peso $\overline{M}_w = 350\ 000$ comercializado por la Compagnie Francaise de Raffinage con el nombre de TOTAL BUTYL n 34;
- 5 b) Policloropreno nº 2, comercializado por la Sociedad DUPONT con el término NEOPRENE HC;
- c) Policloropreno nº 2, comercializado por la Sociedad DUPONT con el término NEOPRENE WB;
- d) Peróxido de dicumilo en mezcla con una carga a razón del 10 40 % en peso de peróxido para 60 % de carga mineral;
- e) Sílice al 87 % en peso de SiO_2 ; 12 % de pérdida al fuego;
- f) Poliuretano comercializado por la Sociedad DUPONT con el nombre de ADIPRENE C;
- g) Polinorboreneno comercializado por la Sociedad CDF CHIMIE 15 bajo el término de ORSOREX.

Las composiciones K, L, M, N y O pueden utilizarse como másticos para asegurar la estanquidad entre dos cristales, por ejemplo, como los muestran los ejemplos siguientes, efectuados con estas composiciones.

20 Se colocan las composiciones entre dos láminas de cristal. Se las reticula aplicándolas en un horno de micro-on das (2.450 MHz) durante 1 a 2 minutos. Además se las podría recalentar por cualquier otro medio. A continuación se operan ensayos de tracción después de espacio de tiempo variables.

25 Se comprueba que la adherencia mejora con el tiempo y que la ruptura tiene lugar en el interior de la tira de mástico y no en la intercara mástico-cristal.

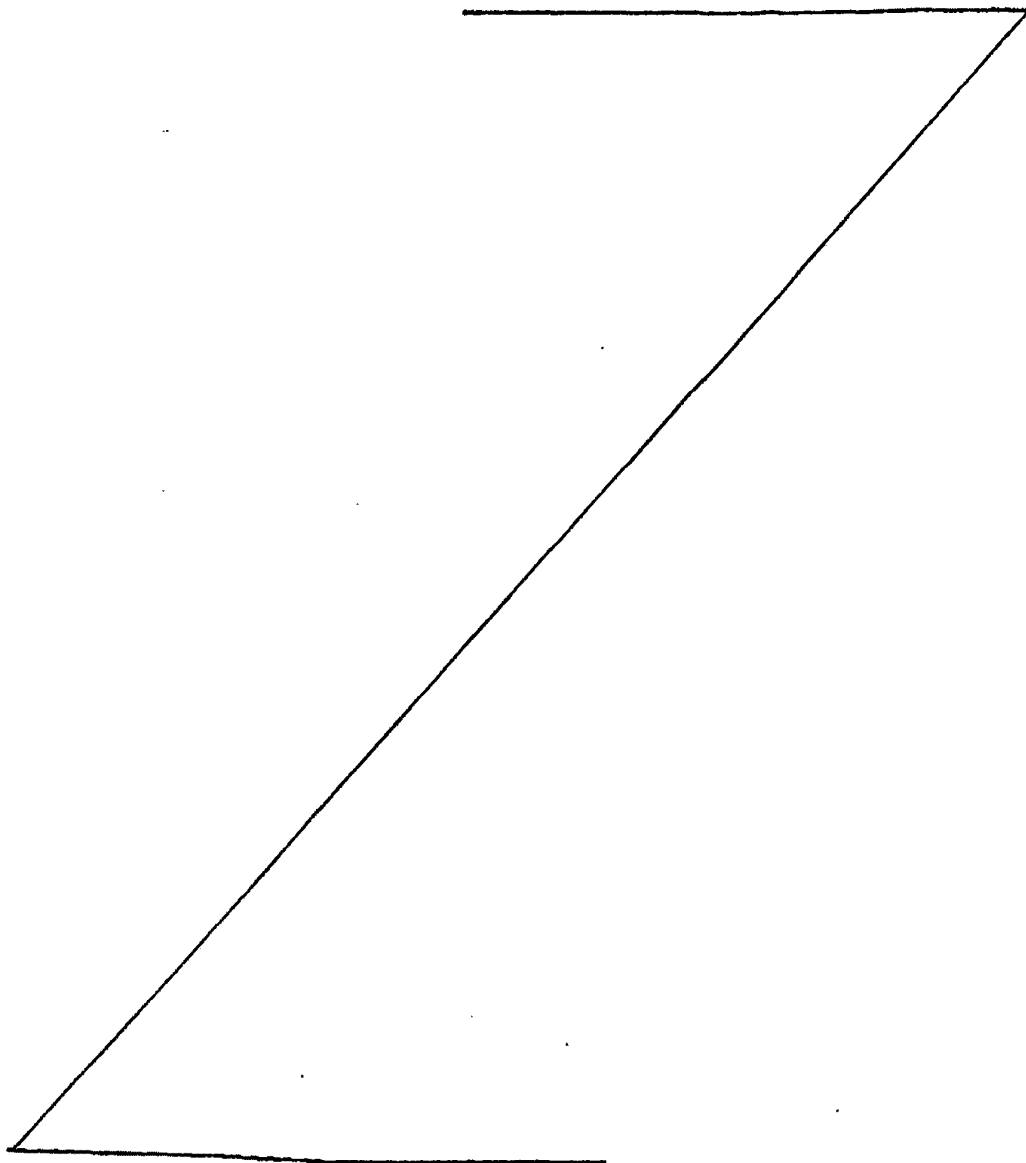
Este ejemplo muestra que las composiciones según la invención son excelentes másticos para acristalamientos.

30 Para tal aplicación de las composiciones según la

invención, los másticos comprenderán preferentemente, para 100 partes en peso de la mezcla de caucho butilo despolimerizado y de otro caucho, de 50 a 90 partes en peso de caucho butilo y despolimerizado y de 10 a 50 partes en peso del otro caucho.

5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento para la obtención de una composición de caucho adherente y rígida, caracterizado porque comprende combinar un caucho butilo, otro caucho y un agente de despolimerización y calentar la combinación a una temperatura comprendida entre 130 y 250°C.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el otro caucho se elige en el grupo constituido por E.P.D.M., policloropreno, caucho natural, poliisopreno, polibutadieno, copolímeros de butadieno y de estireno, caucho nitrilo, caucho de poliuretano y polinorborneno.

15 3ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque para cada 100 partes en peso de la combinación de caucho butilo despolimerizado y de otro caucho, se combinan de 10 a 90 partes en peso de caucho butilo despolimerizado con 90 a 10 partes en peso del otro caucho.

20 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el producto final contiene un agente de despolimerización del caucho butilo y/o los productos de descomposición térmica del mencionado agente.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el agente de despolimerización es un peróxido.

25 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el agente de despolimerización es un silicato de aluminio.

30 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de despolimerización del caucho butilo es un peróxido, porque la combinación es efectuada a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del peróxido y porque la composición es a continuación calentada

a una temperatura superior a la temperatura de descomposición del peróxido.

5 8ª.- Procedimiento para la obtención de una composición de caucho adherente y rígida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid 23 DIC. 1977

COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE

J. M. GOMEZ ACEBO Y PONDU
p. p. Firmador J. Suarez Diaz

