



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	468.112	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		21-3-78	

PATENTE DE INVENCION

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

A1 468.112 — C O B F 25/300

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
780.089	22-3-77	ESTADOS UNIDOS

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C O B L	

53 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION REACTIVA. POLIMERIZABLE.

71 SOLICITANTE (S)
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Wilmington, Delaware, ESTADOS UNIDOS
72 INVENTOR (ES)
Robert James Kassal, de nacionalidad estadounidense, el cual ha cedido sus derechos a la firma solicitante.
73 TITULAR (ES)
El mismo solicitante
74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Una composición reactiva que comprende una solución de alrededor del 25 al 65 % en peso de un elastómero sin vulcanizar y alrededor del 35 al 75 % en peso de un monómero vinílico polimerizable y un iniciador de la polimerización peróxido de radicales libres. La composición reactiva se polimeriza en condiciones anaerobias sin disolvente para formar un copolímero de injerto, donde el elastómero se encuentra en una fase continua y el polímero vinílico resinoso funciona como carga reforzante. El copolímero de injerto resultante presenta un módulo de tracción de alrededor de 5 MPa como mínimo, al 200 % de alargamiento y de 1,0 MPa al 50 % de alargamiento.

5

10

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a nuevas composiciones reactivas de un elastómero disuelto en un monómero vinílico y a copolímeros de injerto preparados a partir de las mismas, que son elastómeros especialmente tenaces.

20

25

30

Este campo está repleto de composiciones que comprenden mezclas de resinas plásticas y materiales elastoméricos. Muchos plásticos comúnmente utilizados como el poliestireno, polimetacrilato, las resinas de nylon, etc, sufren fractura frágil en su forma no modificada y se ha convertido en práctica común mezclar estas resinas con diversas proporciones de polímeros cauchíferos para aumentar su resistencia a la ruptura como resultado de las tensiones intensamente aplicadas, La sofisticación de este campo también se ha extendido al empleo de polímeros elastoméricos que forman enlaces iónicos, covalentes o de Van der Waals en la resina matriz, habiéndose encontrado que la mejora de la resistencia a los

1 impactos es todavía mayor y produce cierta unión entre la  
resina y el agente elastomérico reforzante. Entre las muchas  
patentes que describen estas composiciones, podemos mencionar  
5 como representativas las patentes estadounidenses 3.489.822,  
3.819.765 y 3.886.233. Estas patentes describen composiciones  
donde se hacen reaccionar pequeñas cantidades de copolímeros  
de etileno-propileno (EP) o de elastómeros de etileno-propileno-  
dieno (EPDM) con monómeros polimerizables, como estireno  
y acrilonitrilo, para formar copolímeros injertados.

10 Los elastómeros son vulcanizados con una gran variedad de productos químicos, que dependen de la composición del polímero matriz. El azufre y sus compuestos, diversos compuestos orgánicos, óxidos e hidróxidos metálicos y diversos peróxidos orgánicos se encuentran entre los comúnmente  
15 utilizados. La patente estadounidense 3.179.715 indica que los copolímeros EP pueden ser vulcanizados mediante una reacción de co-vulcanización en mezclas que contienen alrededor de 5 a 29 % de estireno o divinilbenceno, bajo la influencia de peróxidos orgánicos iniciadores de radicales libres, para  
20 formar un caucho bastante tenaz.

La formulación y vulcanización de elastómeros en la práctica comercial convencional constituye un proceso complejo, que implica la mezcla del polímero, cargas y agentes vulcanizantes en grandes y costosos equipos, procesado en mezcladores laminadores, preparación de preformas del material  
25 resultante y finalmente vulcanización a elevadas temperaturas en equipo de moldeo por compresión. Existe un gran interés en la industria del caucho por aprovechar mejor los métodos de moldeo por inyección normalmente utilizados para la fabricación de objetos de resinas termoplásticas por la industria  
30

1 de los plásticos, que son menos complejos. Se ha progresado  
en esta dirección empleando materiales reactivos como elas-  
tómeros líquidos de isocianato que se mezclan con compuestos  
vulcanizantes y extendedores durante el moldeo por inyección  
5 para formar productos de poliuretano. Este procedimiento se  
conoce como moldeo por inyección líquida (MIL) o moldeo por  
reacción líquida (MRL) y está descrito, entre otros, en  
"Rubber Age", Julio 1975, págs.46-48. Este tipo de sistema  
se utiliza para formar piezas de poliuretano, por ejemplo y  
10 requiere el control exacto de la dosificación de dos o más  
corrientes de reacción debido a que debe mantenerse la este-  
quiometría adecuada de las sustancias reaccionantes. Un pro-  
cedimiento análogo que utiliza composiciones de caucho muy  
reactivo pero más convencional, como cauchos de SBR o EPDM  
15 especialmente formulados, de carácter menos fluido, se conoce  
como moldeo por inyección con reacción (MIR). Este procedi-  
miento requiere un equipo transformador especialmente pesado  
debido a la gran viscosidad de los elastómeros de alto peso  
molecular que son los componentes principales de las composi-  
20 ciones empleadas. Un aparato adecuado para transformar estas  
composiciones está descrito en la patente estadounidense  
3.878.285 de Souffie. La industria tiene necesidad de composi-  
ciones menos complejas, menos costosas y más fácilmente trans-  
formables que puedan ser utilizadas en los procesos MIL y de  
25 moldeo por inyección de termoendurecibles para formar objetos  
de caucho reforzado tenaces y de gran calidad.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

Ahora se ha descubierto que pueden prepararse com-  
posiciones reactivas estables disolviendo un elastómero sin  
30 vulcanizar en un monómero vinílico polimerizable. Estas com-

1 posiciones reactivas mantienen su estabilidad cuando se alma-  
cenan a la temperatura ambiente durante periodos prolongados  
de tiempo. Posteriormente, las composiciones reactivas pue-  
den calentarse para producir la polimerización de la solución  
5 para formar un caucho elastomérico sólido tenaz. Las nuevas  
composiciones reactivas están constituidas por una solución  
de alrededor de 25 a 65 % en peso, preferiblemente 30 a 50 %  
en peso, de un elastómero no vulcanizado, seleccionado entre  
los grupos formados por copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefinas su-  
periores, caucho natural, copolímeros de etileno/acrilato de  
10 etilo, caucho de estireno-butadieno, copolímeros de etileno/  
acetato de vinilo, poliisobutilenos o policloropreno, solu-  
bilizado en 35 a 75 % en peso, preferiblemente 50 a 70 % en  
peso, de un monómero vinílico polimerizable capaz de disol-  
ver a dicho elastómero y un peróxido de radicales libres ini-  
ciador de la polimerización, térmicamente activable. Prefe-  
15 riblemente, el elastómero es un copolímero de etileno-propil-  
eno, conteniendo opcionalmente uno o más dienos no conjuga-  
dos y todavía mejor un copolímero donde el contenido en eti-  
leno es alrededor del 50-80 % en peso y preferiblemente de  
20 60-80 % en peso de unidades etilénicas. En la composición  
reactiva puede utilizarse cualquier monómero vinílico polime-  
rizable capaz de solubilizar o disolver al elastómero no vul-  
canizado. Los monómeros vinílicos polimerizables preferidos  
25 son estireno, estirenos sustituidos, viniltolueno, ácido acrí-  
lico, ácido metacrílico y sus ésteres, acetato de vinilo,  
acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Las composiciones se pre-  
paran introduciendo en una vasija, en cualquier orden, el  
elastómero, el peróxido iniciador y el monómero vinílico po-  
30 limerizable y mezclando hasta que el elastómero se disuelve

1 en el monómero vinílico. La solución resultante es una com-  
posición reactiva estable que puede ser polimerizada calen-  
tando para formar un copolímero de injerto elastomérico tenaz  
5 donde el elastómero se encuentra en la fase continua y el  
polímero vinílico resinoso constituye una fase separada y  
discreta que funciona como carga reforzante. Más especialmen-  
te, se prepara un copolímero de injerto por inyección de una  
solución de alrededor de 25-65 % en peso de un elastómero no  
10 vulcanizado seleccionado entre el grupo formado esencialmente  
por copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefinas superiores, caucho  
natural, copolímeros de etileno/acrilato de etilo, caucho  
de estireno-butadieno, copolímeros de etileno/acetato de vi-  
nilo, poliisobutilenos o policloroprenos, solubilizado en  
15 alrededor de 35-75 % en peso de un monómero vinílico polimé-  
rizable capaz de disolver a dicho elastómero y un peróxido  
iniciador de la polimerización por radicales libres, en la  
cavidad de un molde y calentando la solución a unos 120-180°C  
durante 2 a 40 minutos aproximadamente, en condiciones anaero-  
20 bias, sin disolvente de los reactivos, para obtener un copo-  
límico de injerto donde el monómero vinílico injertado se po-  
limeriza sobre el elastómero, donde el elastómero forma una  
fase continua y el polímero vinílico resinoso constituye una  
fase distinta que funciona como carga reforzante, produciendo  
así un copolímero injertado con un módulo de tracción en  
25 ausencia de cargas inorgánicas que asciende como mínimo a  
1,0 MPa aproximadamente, al 50 % de alargamiento. El copolíme-  
ro de injerto resultante está constituido esencialmente por  
un elastómero seleccionado entre el grupo formado por copolí-  
meros de etileno/ $\alpha$ -olefinas superiores, caucho natural, copo-  
30 límeros de etileno/acrilato de etilo, caucho de estireno-bu-

1       tadieno, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, poliisobu-  
tilenos o policloropreno que constituye la fase continua y  
un polímero vinílico resinoso que constituye una fase distin-  
ta injertada sobre dicho elastómero y que funciona como car-  
5       ga reforzante, presentando este copolímero injertado un módu-  
lo de tracción de por lo menos alrededor de 5 MPa, preferible-  
mente de por lo menos alrededor de 7 MPa al 200 % de alarga-  
miento y como mínimo alrededor de 1,0 MPa al 50 % de alar-  
gamiento.

10

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Las composiciones reactivas se preparan mezclando  
a la temperatura ambiente de 25 a 65 °C en peso del elastómero  
sin vulcanizar, de 35 a 75 % en peso del monómero vinílico  
polimerizable y un peróxido iniciador de la polimerización  
15       por radicales libres, térmicamente activable. Los elastómeros  
sin vulcanizar que se disuelven en el monómero polimerizable  
son los copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefinas superiores, conte-  
niendo opcionalmente uno o más dienos no conjugados. General-  
mente, la cantidad de etileno,  $\alpha$ -olefina superior y dienos  
20       no conjugados presente en el copolímero es de 25-80 % en pe-  
so de etileno, 60-20 % en peso de  $\alpha$ -olefina superior y el res-  
to de dieno no conjugado. Habitualmente, la  $\alpha$ -olefina supe-  
rior es propileno pero también pueden utilizarse otras olefi-  
nas como 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-penteno, 1-hepteno y  
25       1-deceno. Los dienos no conjugados que contienen solamente  
un doble enlace terminal son generalmente dienos acíclicos  
de 6 a 22 átomos de carbono, 1,4-hexadieno, etilennorborneno,  
ciclopentadieno, 1,4-heptadieno y 5-metilen-2-norborneno. Los  
copolímeros también pueden contener un segundo dieno no conju-  
30       gado con dos dobles enlaces terminales como 1,7-octadieno,

1 1,4-pentadieno, 5-(5-hexenil)-2-norborneno y norbornadieno.  
Estos copolímeros están descritos en las patentes estadouni-  
denses 2.933.480, 3.260.708 y 3.819.591.

5 Una composición especialmente útil contiene un  
copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina superior sin vulcanizar, de  
60 a 80 % en peso de unidades etileno. Cuando este copolíme-  
ro en forma de partícula se mezcla con un monómero vinílico  
polimerizable, como el estireno, y se calienta brevemente,  
v.g. durante 5 a 30 minutos, a una temperatura moderada como  
10 50-60°C, se obtiene una solución sólida de una composición  
en partículas que fluye libremente, donde el monómero vini-  
lico permanece en forma monomérica. Por solución sólida se  
entiende una composición homogénea que contiene monómero  
embebido en el polímero de alto peso molecular, que es sólida  
15 a temperaturas de hasta unos 60°C pero que se convierte fácil-  
mente en un estado más fluido, fácilmente moldeable por in-  
yección, cuando se calienta a unas temperaturas de transfor-  
mación de unos 65°C o más, de acuerdo con la composición par-  
ticular empleada. Estas composiciones reactivas son fáciles  
20 de manejar y pueden ser polimerizadas rápidamente a tempera-  
turas de 120-180°C.

Otros elastómeros adecuados son el caucho natural,  
los polímeros de butadieno/estireno (SBR), el policloropreno  
(neopreno), los copolímeros de etileno/acetato de vinilo, los  
25 poliisobutilenos y los copolímeros de etileno/acrilato de eti-  
lo. Estos elastómeros sin vulcanizar son muy conocidos en es-  
te campo. Los elastómeros de etileno/acrilato de etilo han  
sido descritos en la patente estadounidense 3.904.588.

30 El monómero vinílico polimerizable utilizado en la  
formulación de la composición reactiva debe ser capaz de for-

1 mar una solución líquida o sólida con el elastómero sin vul-  
canizar. Pueden emplearse diversos monómeros vinílicos como,  
por ejemplo, estireno, viniltolueno y otros monómeros estiré-  
nicos sustituidos que contienen sustituyentes en el anillo  
5 aromático, ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres,  
acetato de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y mezclas  
de los mismos, especialmente estireno-acrilonitrilo, estire-  
no-ácido metacrílico y estireno-metacrilato de metilo. Se  
obtienen excelentes resultados cuando se utilizan estireno  
10 monomérico o mezclas de estireno y ácido metacrílico.

Los peróxidos iniciadores de la polimerización por  
radicales libres, térmicamente activados, utilizados con el  
monómero vinílico pueden agregarse a la composición en propor-  
ciones de 0,1 a 5 % y habitualmente de 0,5 a 2 % del peso to-  
15 tal de la composición polimérica. El peróxido empleado debe  
ser capaz de polimerizar al monómero vinílico e iniciar la  
copolimerización de injerto. Pueden utilizarse catalizadores  
de la polimerización del tipo de peróxido, de fórmula ROOR',  
donde R es un radical orgánico y R' es un radical orgánico o  
20 hidrógeno. Son ejemplos representativos el peróxido de di-t-  
butilo, hidroperóxido de t-butilo, perbenzoato de t-butilo,  
peróxido de dicumilo y 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexi-  
no-3. Las composiciones reactivas obtenidas mezclando a la tem-  
peratura ambiente el elastómero sin vulcanizar que contiene  
25 un iniciador peróxido de radicales libres y un monómero viní-  
lico polimerizable produce una solución estable de fácil mane-  
jo que puede ser polimerizada para formar un copolímero elas-  
tomérico tenaz. La pérdida de solubilidad del copolímero indi-  
ca que ha tenido lugar el injerto del monómero vinílico sobre  
30 el copolímero. Ventajosamente estas soluciones reactivas esta-

1       bles pueden ser moldeadas por la técnica MIL y por técnicas  
de moldeo convencionales para compuestos termoendurecibles.  
Las composiciones reactivas preparadas a partir de copolíme-  
5       ros de etileno/ $\alpha$ -olefinas superiores conteniendo como míni-  
mo 60 % en peso de unidades etileno son especialmente prefe-  
ridas debido a que estas composiciones son soluciones sóli-  
das en partículas, que fluyen libremente, que son las más  
adecuadas para uso en las operaciones de moldeo por inyección.

10       En la reacción de polimerización pueden emplearse  
los auxiliares de entrecruzamiento convencionales utilizados  
con los iniciadores del tipo de peróxido entre los que se en-  
cuentran los compuestos poliinsaturados como m-fenilen-bis-  
maleimida, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo,  
divinilbenceno y similares.

15       La polimerización y vulcanización de la solución  
reactiva se realiza simultáneamente calentando la solución  
a temperaturas de unos 120-180°C, habitualmente 140-170°C,  
durante 2 a 40 minutos aproximadamente, de acuerdo con la  
actividad o tiempo de semi-reacción del iniciador. La solu-  
20       ción reactiva es moldeada por inyección y la polimerización  
se realiza en la cavidad de un molde en condiciones anaero-  
bias, sin disolventes. El copolímero vulcanizado polimerizado  
resultante es un copolímero de injerto donde el elastómero  
forma la fase continua y el polímero vinílico resinoso poli-  
25       merizado, v.g. poliestireno, forma una fase discreta. El co-  
pólmero de injerto presenta las características de un elastó-  
mero a pesar del hecho de que una gran parte del copolímero  
de injerto está constituido por unidades no elastoméricas. La  
fase resinosa formada a partir del polímero vinílico actúa co-  
30       mo carga reforzante que comunica un módulo de tracción y una

1 resistencia a la ruptura sorprendentemente altas al producto  
vulcanizado. Los copolímeros de injerto preparados por el  
procedimiento de esta invención presentan un módulo de trac-  
ción de por lo menos alrededor de 5 MPa, habitualmente 7 MPa,  
5 al 200 % de alargamiento y un módulo de tracción de por lo  
menos alrededor de 1,0 MPa al 50 % de alargamiento, todo  
ello en ausencia de cargas inorgánicas. Muchos copolímeros  
presentan un módulo de tracción al 200 % del orden de 25-30  
MPa.

10 El moldeo por inyección se realiza en una máquina de mol-  
deo por inyección adecuada para el moldeo de materiales ter-  
moendurecibles. Los compuestos a moldear pueden contener un  
agente desmoldeador interno tal como ácido esteárico. Además,  
el molde puede ser rociado con agentes desmoldeadores inertes.  
15 El tambor de la máquina de moldeo se calienta por encima de  
65°C pero por debajo de la temperatura a la cual se descompo-  
ne rápidamente el peróxido iniciador seleccionado. El compues-  
to se inyecta en la cavidad de un molde calentada a 120-180°C  
y se mantiene bajo presión hasta que la pieza ha vulcanizado,  
20 es decir, durante 2 a 40 minutos. Después de la vulcanización,  
se abre el molde y se saca la pieza del mismo, dejándola  
enfriar.

También pueden emplearse ventajosamente en el proceso  
de polimerización los ingredientes de mezclas como cargas,  
25 pigmentos, extendedores, lubricantes internos, etc.

Los copolímeros de injerto de esta invención pueden  
utilizarse en muchas aplicaciones donde se han empleado los  
copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina superior, v.g. EPDM y SBR,  
en estado vulcanizado. Son aplicaciones ilustrativas los pro-  
ductos moldeados, tableros de instrumentos o limpiaparabri-  
30

1 sas para automóviles y piezas para calzado. La forma exacta de fabricar estos artículos es evidente para el experto en este campo.

5 Esta invención será descrita ahora en relación con los siguientes ejemplos de realizaciones específicas de la misma, donde las partes y porcentajes se dan en peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLOS

Materiales utilizados

10 Polímeros (todos los porcentajes en peso)

EPDM A. Un terpolímero de 42 % de propileno, 3,3 % de 1,4-hexadieno y el resto etileno, con una viscosidad Mooney  $ML_4$  (250°F, 121°C) de 18 ± 4.

15 EPDM B. EPCAR 585, un terpolímero de etileno, propileno y etilidennorborneno, con una viscosidad Mooney  $ML_8$  (212°F, 100°C) de 50, fabricado por la B.F. Goodrich Chemical Co.

EPDM C. Un tetrapolímero de 30 % de propileno, 4,4 % de 1,4-hexadieno, 0,4 % de norbornadieno y el resto de etileno.

20 EPDM D. Un terpolímero de 26 % de propileno, 2,7 % de 1,4-hexadieno y el resto de etileno, con una viscosidad Mooney  $ML_4$  (250°F, 121°C) de 60.

NR. Caucho natural.

25 SBR 1500. Un tipo corriente de caucho de estireno/butadieno.

Neopreno WM-1. Un caucho de policloropreno fabricado por E.I. du Pont de Nemours and Co.

30 Caucho EA. Un copolímero de 54,3 % de acrilato de metilo, 4 % de hidrógeno-maleato de metilo y el resto de etileno con un índice de fluidez de 9,7.

1            M - Stock Solution M = 40 % de EPDM A conteniendo  
1 % de HVA-2 más 2 % de Peróxido C en 60 % de monómero S  
más 1 parte por 100 de caucho de Peróxido A.

Monómeros

5            S - Estireno  
            MA - Acido metacrílico  
            MMA - Metacrilato de metilo  
            BMA - Metacrilato de butilo  
            VAC - Acetato de vinilo  
10           AN - Acrilonitrilo

Peróxidos

Peróxido A - Perbenzoato de t-butilo.  
            Peróxido B - Lupersol 130, 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butil-  
15 peroxi)hexino-3.  
            Peróxido C - Luperco 130 XL, 45 % de Peróxido B absor-  
bido en 55 % de CaCO<sub>3</sub>.

Auxiliares de vulcanización

            HVA-2 - m-fenilen-bis-maleimida  
20            DVB - divinilbenceno  
            HMTA - hexametilentetramina

Procedimientos

Propiedades de tracción - ASTM 412  
            Resistencia al desgarramiento - ASTM D-624, troquel C  
25             $\eta_{inh}$  (viscosidad inherente, polímero A) 0,1 g/100 ml en  
tetracloroetileno a 85°C.  
            Temperatura de rigidez Clash-Berg - ASTM 1043.

EJEMPLO 1

30            Una muestra de EPDM A,  $\eta_{inh}$  nominal 1,66, se craquea  
sometiéndola a temperatura elevada en un mezclador Kenics. La  
 $\eta_{inh}$  del polímero craqueado es 0,88. Se prepara una solución

1 del 40 % de este polímero en 60 % de estireno monómero y  
después se cataliza con 1 % de Peróxido A y 0,5 % de Peróxido  
C y conteniendo 0,5 % de HVA-2. La solución se vierte en un  
5 molde cerrado de Teflon, se cierra el molde y se introduce  
en una prensa caliente durante 15 minutos a 160°C, en condi-  
ciones anaerobias, para efectuar la polimerización. El pro-  
ducto es un sólido cauchífero, dureza Shore A 65, resisten-  
cia a la tracción 9,8 MPa y alargamiento 190 % y el elastóme-  
ro constituye la fase continua. El módulo de tracción del co-  
10 polímero de injerto al 50 % de alargamiento es de 3,5 MPa.

EJEMPLOS 2 a 19

Procedimiento

15 Se preparan soluciones de otros polímeros amorfos ha-  
ciendo girar en una vasija herméticamente cerrada la canti-  
dad requerida de polímero, monómeros e iniciadores. Para fa-  
cilitar la dispersión, el Peróxido C y el HVA-2, si se uti-  
liza, se dispersan previamente en el elastómero en un mez-  
clador de caucho. En el caso de soluciones muy viscosas, las  
muestras se mezclan de nuevo a mano o en un mezclador sigma.  
20 Los copolímeros de injerto se forman polimerizando la compo-  
sición en la cavidad de un molde en condiciones anaerobias,  
a las temperaturas y tiempos indicados en la Tabla I. Las  
muestras se vulcanizan en prensa utilizando el procedimiento  
del Ejemplo 1. El examen de las muestras indica que el elastó-  
25 mero se encuentra en fase continua. La Tabla I ilustra los  
tipos de polímero y de mezclas monoméricas preparados y los  
resultados obtenidos.

TABLA I

Ej.	Composición	Condiciones de moldeo	Dureza Shore	R. tracción, MPa	Alarga miento, %	Resistencia al desgarramiento kN/m	Temperatura Clash-Berg, °F (°C)	Compresión permanente, %, 22 h a 70°C	Módulo a 200%, MPa	Módulo a 50%, MPa
2	30% de EPDM A conteniendo 2% de Peróxido C y 1% de HVA-2, 70 % de S y 1 parte de Peróxido A	20 mín. a 160°C	84A	16,4	205	24,3	-58 (-50,0)	38	15,5	5,8
3	Igual que el Ej. 2, con 40 % de EPDM A y 60 % de S	idem	73A	14,0	370	39,4	-62 (-52,2)	51	13,0	2,5
4	Igual que el Ej. 2, con 50% de EPDM A y 50% de S	idem	68A	16,7	495	30,1	-62 (-52,2)	39	8,3	1,7
5	35% de caucho EA, 65% de S, 1% de Peróxido B y 1% de HVA-2, calculado sobre el EA	20 mín. a 160-170°C	91A	15,4	105	36,4	+27 (-2,8)	88	-	11,7
6	Igual que el Ej. 5, con 50% de caucho EA y 50% de S	idem	73A	11,1	300	30,3	+18 (-7,8)	71	7,9	4,4
7	50% de NR conteniendo 1% de HVA-2, 2% de Peróxido C, 50% de S más 1 ppc de Peróxido A	20 mín. a 155°C	69A	19,6	390	41,8	-64 (-53,3)	54	8,9	4,3
8	38,1 % EPDM A, 57,1% S, 4,8% MA	20 mín. a 170°C	-	21,0	205	-	-57 (-49,4)	-	21,5	12,4
9	Igual que el Ej. 8, con 4,8 % MMA	idem	-	16,2	190	-	-57 (-49,4)	-	-	7,6
10	Igual que el Ej. 8, con 4,8% BMA	20 mín. a 170°C	-	15,5	140	-	-53 (-47,2)	-	-	8,9
11	39,2% EPDM A, 58,8% S, 2% DVB	idem	-	12,2	65	-	-52 (-46,6)	-	-	10,3
12	36,4% EPDM A, 54,5% S, 9,1% DVB	idem	-	10,8	35	-	-31 (-35,0)	-	-	-
13	40% EPDM A, 60% S y 1,5 ppc de Peróxido A	20 mín. a 160-170°C	71A	17,1	290	36,2	-58 (-50,0)	33	16,9	4,3
14	40% EPDM B conteniendo 1 ppc de HVA-2 y 2 ppc de Peróxido C más 60% S y 1% de Peróxido A	20 mín. a 170°C	81A	18,9	250	34,8	-37 (-38,3)	38	18,7	8,7
15	40% de Neopreno WM-1 con teniendo 1 ppc de HVA-2, 2 ppc de HMTA, 2,25 ppc de tiuram M, 2 ppc de Carbowax 4000 4W más 60% de S y 1,5% de Peróxido A	30 mín. a 160°C	-	11,7	390	54,6	-	71	8,1	5,0

1

5

10

15

20

25

30

TABLA I

Ej.	Composición	Condiciones de moldeo	Dureza Shore	R. tracción, MPa	Alarga miento, %	Resi al d mien
1						
5	2	30% de EPDM A conteniendo 2% de Peróxido C y 1 % de HVA-2, 70 % de S y 1 parte de Peróxido A	20 min. a 160°C	84A	16,4	205
	3	Igual que el Ej. 2, con 40 % de EPDM A y 60 % de S	idem	73A	14,0	370
	4	Igual que el Ej. 2, con 50% de EPDM A y 50% de S	idem	68A	16,7	495
10	5	35% de caucho EA, 65% de S, 1% de Peróxido B y 1% de HVA-2, calculado sobre el EA	20 min. a 160-170°C	91A	15,4	105
	6	Igual que el Ej. 5, con 50% de caucho EA y 50% de S	idem	73A	11,1	300
15	7	50% de NR conteniendo 1% de HVA-2, 2% de Peróxido C, 50% de S más 1 ppc de Peróxido A	20 min. a 155°C	69A	19,6	390
	8	38,1 % EPDM A, 57,1% S, 4,8% MA	20 min. a 170°C	-	21,0	205
	9	Igual que el Ej. 8, con 4,8 % MMA	idem	-	16,2	190
20	10	Igual que el Ej. 8, con 4,8% BMA	20 min. a 170°C	-	15,5	140
	11	39,2% EPDM A, 58,8% S, 2% DVB	idem	-	12,2	65
	12	36,4% EPDM A, 54,5% S, 9,1% DVB	idem	-	10,8	35
	13	40% EPDM A, 60% S y 1,5 ppc de Peróxido A	20 min. a 160-170°C	71A	17,1	290
25	14	40% EPDM B conteniendo 1 ppc de HVA-2 y 2 ppc de Peróxido C más 60% S y 1% de Peróxido A	20 min. a 170°C	81A	18,9	250
30	15	40% de Neopreno WM-1 conteniendo 1 ppc de HVA-2, 2 ppc de HMTA, 2,25 ppc de tiuram M, 2 ppc de Carbowax 4000 4W más 60% de S y 1,5% de Peróxido A	30 min. a 160°C	-	11,7	390

TABLA I

Condiciones de prueba	Dureza Shore	R. tracción, MPa	Alargamiento, %	Resistencia al desgarro, kN/m	Temperatura Clash-Berg, °F (°C)	Compresión permanente, %, 22 h a 70°C	Módulo a 200%, MPa	Módulo a 50%, MPa
min. a 50°C	84A	16,4	205	24,3	-58 (-50,0)	38	15,5	5,8
idem	73A	14,0	370	39,4	-62 (-52,2)	51	13,0	2,5
idem	68A	16,7	495	30,1	-62 (-52,2)	39	8,3	1,7
min. a -170°C	91A	15,4	105	36,4	+27 (-2,8)	88	-	11,7
idem	73A	11,1	300	30,3	+18 (-7,8)	71	7,9	4,4
min. a 155°C	69A	19,6	390	41,8	-64 (-53,3)	54	8,9	4,3
min. a 170°C	-	21,0	205	-	-57 (-49,4)	-	21,5	12,4
idem	-	16,2	190	-	-57 (-49,4)	-	-	7,6
min. a 70°C	-	15,5	140	-	-53 (-47,2)	-	-	8,9
idem	-	12,2	65	-	-52 (-46,6)	-	-	10,3
idem	-	10,8	35	-	-31 (-35,0)	-	-	-
min. a -170°C	71A	17,1	290	36,2	-58 (-50,0)	33	16,9	4,3
min. a 70°C	81A	18,9	250	34,8	-37 (-38,3)	38	18,7	8,7
min. a 160°C	-	11,7	390	54,6	-	71	8,1	5,0

Tabla I (continuación)

Ej.	Composición	Condiciones de moldeo	Dureza Shore	R. tracción, MPa	Alarga- miento, %	Resistencia al desgarra- miento kN/m	Temperatura Clash-Berg, °F (°C)	Compre- sión Per manente, % 22h a 70°C	Módulo a 200%, a 50% MPa	Módulo a 50% MPa
16	50% de neopreno WM-1 conteniendo 2% de Peróxido C, 1% de HVA-2, 50% de S y 1 % de Peróxido A	20 min. a 160°C	-	12,1	285	-	+41(+5,0)	-	9,1	4,0
17	40% de SBR-1500, 60% de MMA, 1 ppc de Peróxido A	30 min. a 140°C	76A	24,9	250	38,7	-43(-41,7)	38	19,1	3,0
18	40% de caucho EA conteniendo 2,5% de Peróxido A, 60% S	20 min. a 140°C	82A	11,0	270	17,5	-	96	11,7	11,0
19	40% SBR-1500 conteniendo 1% de HVA-2, 1,5% de Peróxido C, 60% S	20 min. a 175°C	-	16,7	230	-	-50(-45,5)	-	16,2	11,5

1

5

10

15

20

25

30



TABLA I (continuación)

Condiciones de moldeo	Dureza Shore	R. tracción, MPa	Alarga- miento, %	Resistencia al desgarra- miento kN/m	Temperatura Clash-Berg, °F (°C)	Compre- sión per- manente, % 22h a 70°C	Módulo a 200%, MPa	Módulo a 50%, MPa
20 min. a 160°C	-	12,1	285	-	+41(+5,0)	-	9,1	4,0
30 min. a 140°C	76A	24,9	250	38,7	-43(-41,7)	38	19,1	3,0
20 min. a 140°C	82A	11,0	270	17,9	-	96	11,7	11,0
20 min. a 175°C	-	16,7	230	-	-50(-45,5)	-	16,2	11,5

EJEMPLO 20

1 Se prepara una solución a partir de 40 partes de  
EPDM A conteniendo 4 ppc de estearato de cinc, 60 partes de  
estireno monomérico y 1 parte de Peróxido A. Se mezclan en  
5 un mezclador sigma 80 partes de esta solución y 20 partes  
de fibra de vidrio de 1/2" (12,7 mm) y se moldea en condicio-  
nes anaerobias a 170°C durante 20 minutos. Las propiedades  
del producto son: dureza Shore, 91A; módulo de flexión, 416  
MPa; resistencia a la tracción, 8,1 MPa; alargamiento, <10%  
10 compresión permanente, 3 %; resistencia al desgarramiento,  
78,1 kN/m. El elastómero se encuentra en la fase continua.

EJEMPLOS 21-32

Procedimiento

15 Los cauchos cristalinos de EPDM, altos en etileno,  
no forman soluciones líquidas con los monómeros como estire-  
no o metacrilatos a la temperatura ambiente; por lo tanto,  
se requiere un procedimiento diferente para la preparación  
de estas composiciones reactivas. El polímero EPDM se masti-  
ca primero en un mezclador de caucho y después se agregan al  
20 mezclador todos los aditivos como cargas, peróxidos, agentes  
vulcanizantes, etc. Se lamina el polímero, se deja enfriar y  
después se desmenuza o muele hasta un tamaño de unas 10 ma-  
llas. El polímero se introduce en una vasija, se agrega la  
cantidad y tipo deseados de monómero vinílico y, después de  
25 cerrar herméticamente la vasija, se coloca en un sacudidor y  
se calienta. Los monómeros son absorbidos en el polímero den-  
tro de un periodo de unos 30 minutos a 50-60°C para formar  
una solución sólida granulada, que fluye libremente, de mo-  
nómero en EPDM sin vulcanizar.

30 Las mezclas de elastómeros utilizadas en los Ejemplos

1 21 a 32 se preparan como sigue: Se preparan unas mezclas en  
mezclador utilizando las relaciones indicadas en la siguien-  
te tabla. Los materiales formulados se desmenuzan después  
5 hasta que atraviesan un tamiz de 1/8" (3,2 mm) y se mezclan  
con el monómero vinílico estireno para formar una solución  
sólida en partículas que fluye libremente.

Materiales A - I

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
EPDM C	100	100	100	100	-	-	-	-	-
10 EPDM D	-	-	-	-	100	100	100	100	100
Camelwite <sup>1</sup>	250	-	-	-	250	-	-	-	-
Mistron Vapor <sup>2</sup>	-	75	-	-	-	75	-	-	-
Cab-o-sil <sup>3</sup>	-	-	37,5	-	-	-	37,5	-	-
15 Peróxido A	2,5	→							
HVA-2	1,25	→							
Peróxido C	1,25	→							

- 1. Carga de carbonato cálcico
- 2. Carga de silicato magnésico
- 3. Sílice ahumada

20 Los materiales A - Y mezclados con el monómero vinílico  
se moldean por inyección y se polimerizan en condiciones  
anaerobias y bajo las condiciones de moldeo descritas en la  
Tabla II para formar copolímeros de injerto tenaces donde el  
elastómero se encuentra en la fase continua.

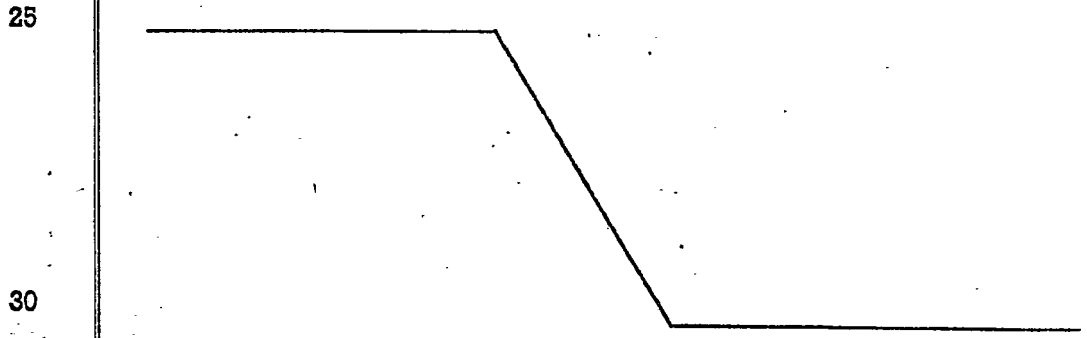


TABLA II

Ej.	Composición	Condiciones de moldeo	Dureza Shore	R. tracción, MPa	Alarga- miento, %	R. ósea- tramiento, KN/m	Compresión permanente, %, 22h a 70°C	Módulo a 200%, MPa	Módulo a 50%, MPa
21	177,5 g de Material A, 75 g de S	20 mín. a 170°C	D50	10,9	50	28,2	68	-	10,9
22	90 g de Material B, 75 g de S	idem	D44	11,2	107	37,1	86	-	9,0
23	71,3 g de Material C, 75 g de S	idem	D47	11,4	140	42,4	76	-	8,8
24	84 g de Material D, 120 g de S	idem	D43	17,7	200	47,3	54	18,0	9,0
25	177,5 g de Material E, 75 g de S	idem	D54	12,0	80	46,7	49	-	11,5
26	90 g de Material F, 75 g de S	idem	D48	14,5	200	66,3	52	14,4	8,9
27	71,3 g de Material G, 75 g de S	idem	D49	13,0	180	63,2	49	-	8,5
28	84 g de Material H, 120 g de S	idem	D46	20,0	230	66,0	50	19,4	6,9
29	40 g de Material I, 60 g de MMA al 20 % en S	idem	D46	21,4	300	65,1	56	19,3	7,9
30	40 g de Material I, 60 g de MA al 20 % en S	idem	D45	25,9	245	49,9	26	22,9	8,3
31	40 g de Material H, 60 g de AN al 20 % en S	30 mín. a 140°C	A84	24,8	525	70,2	51	8,1	3,7
32	40 g de Material H, 60 g de VAC al 20 % en S	idem	A87	9,8	315	62,4	47	10,5	5,5

1

5

10

15

20

25

30

TABLA II

1

Ej.	Composición	Condiciones de moldeo	Dureza Shore	R. tracción, MPa	Alarga- miento, %	R. de rrami. kN	
5	21	177,5 g de Material A, 75 g de S	20 min. a 170°C	D50	10,9	50	28,2
	22	90 g de Material B, 75 g de S	idem	D44	11,2	107	37,1
	23	71,3 g de Material C, 75 g de S	idem	D47	11,4	140	42,4
	24	84 g de Material D, 120 g de S	idem	D43	17,7	200	47,3
10	25	177,5 g de Material E, 75 g de S	idem	D54	12,0	80	46,7
	26	90 g de Material F, 75 g de S	idem	D48	14,5	200	66,3
	27	71,3 g de Material G, 75 g de S	idem	D49	13,0	180	63,2
	28	84 g de Material H, 120 g de S	idem	D46	20,0	230	66,0
	29	40 g de Material I, 60 g de MMA al 20 % en S	idem	D46	21,4	300	65,1
15	30	40 g de Material I, 60 g de MA al 20 % en S	idem	D45	25,9	245	49,9
	31	40 g de Material H, 60 g de AN al 20 % en S	30 min. a 140°C	A84	24,8	525	70,2
	32	40 g de Material H, 60 g de VAC al 20 % en S	idem	A87	9,8	315	62,4

20

25

30

TABLA II

Condiciones de moldeo	Dureza Shore	R. tracción, MPa	Alargamiento, %	R. desgarro, kN/m	Compresión permanente, %, 22h a 70°C	Módulo a 200%, MPa	Módulo a 50%, MPa
20 min. a 170°C	D50	10,9	50	28,2	68	-	10,9
idem	D44	11,2	107	37,1	86	-	9,0
idem	D47	11,4	140	42,4	76	-	8,8
idem	D43	17,7	200	47,3	54	18,0	9,0
idem	D54	12,0	80	46,7	49	-	11,5
idem	D48	14,5	200	66,3	52	14,4	8,9
idem	D49	13,0	180	63,2	49	-	8,5
idem	D46	20,0	230	66,0	50	19,4	6,9
idem	D46	21,4	300	65,1	56	19,3	7,9
idem	D45	25,9	245	49,9	26	22,9	8,3
30 min. a 140°C	A84	24,8	525	70,2	51	8,1	3,7
idem	A87	9,8	315	62,4	47	10,5	5,5

1 En resumen, la Patente de Invención que se solici-  
ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1.- Un procedimiento para la preparación de una  
composición reactiva polimerizable, que consiste en combinar  
una solución de alrededor de 25 a 65 % en peso de un elastó-  
mero no vulcanizado, seleccionado entre el grupo formado  
esencialmente por copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefinas superio-  
res, caucho natural, copolímeros de etileno/acrilato de etil-  
10 lo, caucho de estireno-butadieno, copolímeros y etileno/ace-  
tato de vinilo poliisobutilenos o policloropreno y alrededor  
de 35 a 75 % en peso de un monómero vinílico polimerizable  
capaz de disolver a dicho elastómero y un peróxido iniciador  
de la polimerización por radicales libres termicamente acti-  
15 vable.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
de el copolímero de etileno/ $\alpha$ olefina superior es un copolí-  
mero de etileno/propileno.

20 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, don-  
de el copolímero contiene de 60 a 80 % en peso de unidades  
etileno.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
de el elastómero es policloropreno.

25 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
de el elastómero es caucho de estireno-butadieno.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde  
el elastómero es caucho natural.

30 7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde  
el elastómero es un copolímero de etileno/acrilato de etilo.

1                   8.- Un procedimiento según la reivindicación 1, don  
de el monómero vinílico polimerizable es estireno, estire-  
nos sustituidos, viniltolueno, ácido acrílico, ácido meta-  
crílico y sus ésteres, acetato de vinilo, acrilonitrilo o  
5 metacrilonitrilo.

                  9.- Un procedimiento según la reivindicación 1, don  
de el peróxido iniciador de la polimerización es perbenzoa-  
to de t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-bis (t-butilperoxi) hexino-  
3, peróxido de t-butilo o hidroperóxido de t-butilo.

10                  10.- Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde el monómero vinílico polimerizable es estireno.

                  11.- Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde el elastómero es caucho de estireno-butadieno y el -  
monómero vinílico es estireno.

15                  12.-Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde en la solución que se inyecta hay de 25 a 65 % en pe-  
so de un elastómero no vulcanizado, constituido por un copo-  
límico de etileno/ $\alpha$ -olefina superior conteniendo de 60 a  
80 % en peso de unidades etileno y alrededor de 35 a 65 %  
20 en peso de un monómero vinílico polimerizable capaz de di-  
solver a dicho elastómero y un peróxido iniciador por radi-  
cales libres, térmicamente activable.

                  13.- Un procedimiento según la reivindicación 12,  
donde en la disolución que se inyecta hay alrededor de 30 a  
25 50 % en peso de elastómero sin vulcanizar.

                  14.- Un procedimiento según la reivindicación 13,  
donde en la solución que se inyecta hay de 50a 70 % en peso  
monómero vinílico polimerizable.

30                  15.- Un procedimiento según la reivindicación 14,  
donde el elastómero sin vulcanizar es un copolímero de eti-

1 leno/propileno.

16.- Un procedimiento según la reivindicación 14 donde el elastómero sin vulcanizar es un copolímero de etileno/propileno/dieno no conjugado.

5 17.- Un procedimiento según la reivindicación 15 donde el monómero vinílico polimerizable es estireno, estirenos sustituidos, viniltolueno, ácido acrílico, ácido metacrílico y ésteres de los mismos, acetato de vinilo, acrilonitrilo o metacrilonitrilo.

10 18.- Un procedimiento según la reivindicación 15 donde el monómero vinílico polimerizable es estireno.

15 19.- Un procedimiento según la reivindicación 15, donde el peróxido iniciador de radicales libres es perbenzoato de t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-bis (t-butilperoxi) hexano-3, peróxido de t-butilo e hidroperóxido de t-butilo.

20 20.- Un procedimiento según la reivindicación 1 donde el módulo de tracción es por lo menos alrededor de 5 MPa al 200 % de alargamiento.

25 21.- Se reivindica por último y como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION REACTIVA POLIMERIZABLE.

30 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la Presente Memoria descriptiva que consta de veintidos páginas mecanografiadas.

Madrid, 21 de Marzo 1.978  
BERNARDO UNGRIA

