

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 NOV. 1978
Concedido el registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción según el con-
tenido de la memoria a. junta.

NUMERO	469932	10 A1
FECHA DE PRESENTACION	17 MAYO 1978	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO P 27 22 403.9	52 FECHA 17 de mayo de 1.977	53 PAIS República Federal Alemana.
57 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L 51/04, 06/06	58 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MEZCLAS DE GOMA.		
59 SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
60 INVENTOR (ES) Eberhard Müller, Karl-Heinz Ott, Wilhelm Göbel, Gottfried Pampus.		
61 TITULAR (ES)		
62 REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO.		

La presente invención se refiere a mezclas de goma y, en particular, a mezclas de goma donde un polímero de injerto (B) se agrega a la goma (A) en cantidades de 1 a 80% en peso, siendo los monómeros de (B) que se emplean para el injerto, idénticos o compatibles con los monómeros de la goma (A) empleados para la mezcla.

Las mezclas de goma con otras gomas o termoplásticos se conocen en muchas variaciones concebibles y se describen en la literatura del ramo. Véase, por ejemplo, Rubber Chem. Techn. 47 (3) 481-50, 1974 y Rubber Chem. Techn. 49 (1), 93-104 (1976).

Tales mezclas se emplean generalmente para lograr una proporción equilibrada entre las propiedades de procesamiento, propiedades de servicio y costes. En lo que se refiere a las propiedades de servicio esto significa, por ejemplo, que en muchos casos un tipo de goma específico se considera como inadecuado para ciertas aplicaciones, mientras otras propiedades de la misma goma son altamente deseables. Así, ciertas gomas se mezclan con otras para obtener adicionalmente propiedades deseables y reducir las propiedades indeseables.

Debido a la compatibilidad más o menos grande, generalmente conocida de los polímeros entre sí se presentan numerosas limitaciones en la fabricación de mezclas de polímeros, véase, por ejemplo, Kolloid-Zeitschrift u. Zeitschrift f. Polymere, Vol. 213, 1966, Lothar Bohn and J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem., C7 (2), 251-314 (1972).

Como resultado de las incompatibilidades se presentan en la mayoría de los casos empeoramientos en las propiedades tecnológicas de las mezclas de goma-goma (por ejemplo reducción de la resistencia a la tracción en las mezclas de po-

libutadieno con policloropreno o goma de nitrilo) o mezclas de goma-termoplástico (por ejemplo reducción del alargamiento a la rotura para las mezclas de polietileno y goma natural o poliestireno y polibutadieno). Se observa asimismo una considerable reducción de la resistencia a la tracción y la resistencia a la propagación del rasgado por ejemplo, en el caso de las mezclas de polímeros de tres bloques de estireno-butadieno termoplásticos con polibutadieno o polietileno.

En general se pueden señalar que en el caso de los polímeros compatibles las propiedades de las mezclas varían sustancialmente en forma lineal con su composición. Esto se aplica, sin embargo solo a las mezclas compatibles. Los polímeros incompatibles solo se pueden mezclar uno con otro cuando las propiedades importantes del polímero a modificar no se afectan demasiado seriamente.

Se ha descubierto ahora que la goma (A), preferentemente un dieno o goma de olefina o sus copolímeros, se pueden mezclar con otros polímeros si para la mezcla se emplean determinados polímeros de injerto (B) en cantidades de un 1 hasta 80% en peso, estando la base del polímero de injerto (B) injertados con monómeros que son idénticos o compatibles con los monómeros de la goma (A) y en la mezcla se pueden reticular junto con la goma (A). Como base de injerto se pueden emplear también diferentes monómeros. De esta manera se obtiene un nuevo tipo de goma en el cual está presente una distribución regular, localmente fijada, de partículas de polímeros de injerto en una goma.

Según la presente invención se obtiene una mezcla de gomas (A) y polímeros de injerto (B) en cantidades de 99 hasta 20 partes en peso de (A) y 1 hasta 80 partes en peso

de (B), estando la base del polímero de injerto (B) injertado con monómeros que son idénticos o compatibles con las unidades monómeras de la goma (A). Otro objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de dicha mezcla.

5 Contrario a todas las mezclas de goma hasta ahora conocidas es posible establecer con la mezcla de goma de la presente invención una morfología de un sistema de gomas de multifase que es ampliamente independiente de las condiciones de mezcla (laminadores, mezcladores internos, solución).

10 Gomas (A) adecuadas para la mezcla son las gomas de dieno, tales como la goma natural, polibutadieno, poliisopreno, policlorofreno, los copolímeros de butadieno-estireno, los copolímeros de isopreno-estireno, los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, los copolímeros de butadieno-isobutileno, los copolímeros de isopreno-isobutileno, y también
15 las gomas tales como los copolímeros de etileno-propileno, poliisobutileno, los copolímeros de acetato de vinilo etilénicos, o las gomas de acrilato. Con preferencia se emplean los polibutadienos, poliisoprenos, los copolímeros de butadieno-estireno,
20 los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, los copolímeros de isopreno, isobutileno, los copolímeros de etileno-propileno y los policloroprenos.

 Bases de injerto adecuadas para los polímeros de injerto (B) son las gomas de dieno, tales como polibutadieno,
25 polisopreno, policloropreno o sus copolímeros, la goma natural, los copolímeros de estireno-butadieno, los copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, los copolímeros de estireno-isopreno, el poliestireno, los copolímeros de estireno-acrilonitrilo, los copolímeros de etileno-propileno, los termonómeros de etileno-propilendieno, poliisobutileno, los copolímeros de isobutileno-

30

isopreno, los poliacrilatos, tales como los poliacrilatos de metilo, etilo, propilo, butilo, o los metacrilatos de polimetilo, los copolímeros de etileno-acetato de vinilo, los policarbonatos, polietileno, polipropileno, cloruros de polivinilo, y ésteres de celulosa. Como base de injertos se pueden emplear también las mezclas de estos polímeros.

Monómeros de injerto adecuados para la preparación de los monómeros de injerto para la obtención de los polímeros de injerto (B) son butadieno, isopreno, cloropreno, butadieno/estireno, butadieno/acrilonitrilo, isopreno/estireno, isopreno/isobutileno, acrilato de metilo, etilo, propilo, butilo, isopreno/butadieno, cloropreno/isopreno e isopreno/acrilonitrilo. También es posible injertar tres o más monómeros en la mezcla para obtener mejor compatibilidad.

Como ilustración, se mencionan en forma de ejemplo las siguientes mezclas:

Para mezclar con policloropreno, tal como goma (A), se pueden injertar los siguientes polímeros con el cloropreno: policloropreno, polibutadieno, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, copolímeros de estireno-isopreno, poliestireno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo y copolímeros de etileno-propileno; los siguientes polímeros se injertan preferentemente con butadieno y/o isopreno para su mezcla con polibutadieno, tal como goma (A): poliestireno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, policloropreno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, y copolímeros de etileno-propileno; los siguientes polímeros se injertan preferentemente con isopreno o butadieno y acrilonitrilo para su mezcla con copolímeros de butadieno-acrilonitrilo como goma (A): polibutadieno, poliisopreno o poliestireno o sus co-

polímeros y los copolímeros de etileno-propileno; los siguientes polímeros se injertan preferentemente con isobutileno para mezclar con poliisobutileno como goma (A): poliestireno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, y policloropreno; los siguientes polímeros se injertan preferentemente con isopreno y/o butadieno y/o isobutileno o cloropreno con isopreno y/o butadieno y/o isobutileno para mezclar con los polímeros de etileno-propileno como goma (A): poliestireno, polibutadieno, polietileno, policarbonatos y copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, y también sus copolímeros de estireno-acrilonitrilo.

Varias gomas (A) se pueden asimismo hacer miscibles con otras mediante mezcla en uno o más polímeros de injerto. Naturalmente los ejemplos arriba señalados se refieren solo a algunas de las numerosas posibilidades para la obtención de mezclas compatibles.

Los copolímeros de injerto (B), que se pueden componer de uno o más copolímeros de injerto diferentes, se agregan a la goma (A) en cantidades de un 1 hasta 80% en peso y, preferentemente, en cantidades de un 5 hasta 30% en peso. Los monómeros de injerto del polímero de injerto (B) se pueden utilizar en una cantidad de un 10 a 80% en peso, preferentemente en una cantidad de un 30 a 60% en peso, calculado sobre la base de injerto.

El peso molecular de la cadena de las ramas de injerto pueden ser del orden de 5000 a 1.000.000 y, preferentemente, de 20.000 a 150.000 (medido por el método de dispersión de luz).

El monómero de injerto puede estar reticulado, pero tiene preferencia un ligero grado de reticulación. La base de injerto puede estar reticulada o sin reticular, si bien

es preferible que esté reticulada.

El polímero de injerto (B) tiene un tamaño de partícula de 0,1 hasta 2μ , preferentemente de 0,1 a $0,8\mu$.

5 El polímero de injerto (B) se puede obtener en forma radical en solución, sustancia, suspensión o emulsión independientemente del iniciador, a temperaturas de -20°C a 120°C . Aquí se selecciona preferentemente un procedimiento en el cual el polímero de injerto se obtenga en una forma en la que se pueda mezclar favorablemente con la goma (A). En los
10 casos donde una goma (A) obtenida por polimerización en solución, tal como por ejemplo el cis-1,4-polibutadieno, o un copolímero de etileno-propileno, se halla de mezclar con un polímero de injerto (B), el polímero de injerto (B) empleado será un polímero de injerto que se halla obtenido en una solu-
15 ción que sea idéntica o miscible con el disolvente empleado para la obtención de la goma (A).

Si por ejemplo una goma (A) obtenida por polimerización en emulsión, tal como un copolímero de estireno-
butadieno en emulsión o policloropreno o un copolímero de bu-
20 tadieno-acrilonitrilo, se ha de mezclar con un polímero de injerto (B), es preferible emplear un proceso de emulsión para la obtención del polímero de injerto (B). Para la preparación de los látex de injerto se emplean bases con un tamaño de partícula medio de 0,05 hasta 1μ , preferentemente de 0,1 hasta
25 $0,4\mu$.

Si se desean obtener polímeros de injerto (B) teniendo una base que normalmente no contenga enlaces do-
bles, hidrógeno o grupos heterogéneos que sean adecuados para el injerto, las bases se sintetizan por copolimerización con
30 ciertos comonómeros adecuados para polimerización de injerto

(por ejemplo, estireno se copolimeriza con isopreno o butadieno en cantidades de un 5 a 20%).

Un número de propiedades tecnológicas deseables se pueden obtener mediante mezclas adecuadas de goma (A) y polímero de injerto (B). Por ejemplo, la resistencia, el módulo y la procesabilidad de las gomas de policloropreno se pueden mejorar en forma correspondiente mediante poliestireno injertado con cloropreno o copolímero de estireno/acrilonitrilo. Mediante mezcla de polibutadieno injertado con cloropreno con policloropreno se aumenta su flexibilidad a baja temperatura. Mediante mezcla de butadieno injertado con cloropreno/copolímero de acrilonitrilo con policloropreno se mejora su resistencia al aceite. Mediante mezcla de poliestireno injertado con butadieno o isopreno con polibutadieno o goma de etileno-propileno, se mejora su resistencia y procesabilidad. Mediante mezcla de butadieno injertado con isopreno o butadieno/acrilonitrilo o isopreno, se aumenta la flexibilidad a baja temperatura del copolímero de butadieno/acrilonitrilo.

Estos ejemplos se pueden continuar ad infinitum y lo de arriba sirve solo como ilustración. El factor importante en todos los casos es que por virtud de la compatibilidad inducida por el injerto de los copolímeros de injerto con las gomas es posible obtener una modificación controlada de ciertas propiedades tecnológicas sin influenciar indeseablemente en extensión significativa las propiedades características de la base de goma (A).

La goma (A) se puede mezclar con el polímero de injerto (B) de distintas formas:

Por ejemplo, es posible mezclar los correspondientes látex a temperatura ambiente o a temperatura más ele-

vada y después coagular las mezclas resultantes mediante adición de sales, ácidos o alcoholes, o precipitar la mezcla de goma por coagulación a baja temperatura. Asimismo es posible mezclar los polímeros (A) y (B) disueltos y elaborar la solución por "stripping", secado por pulverización o precipitación, por ejemplo, con alcohol. Con el fin de completar también se hace referencia a la posibilidad de mezclar el látex con solución. El mezclado también se puede realizar mecánicamente en rodillos mezcladores, en mezcladores internos o extrusoras de tornillo sinfín a temperaturas en la zona de 20 a 120°C.

En estos procesos de mezcla se pueden incorporar asimismo materiales de carga, diluyentes y agentes auxiliares de vulcanización.

Las mezclas de goma (A) y polímero de injerto (B) se pueden vulcanizar en la forma usual en presencia de azúfre o peróxidos.

El procedimiento de la presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos:

A. Preparación de los polímeros de injerto.

B. Preparación de las mezclas de polímeros de injerto/goma.

Ref A: Los polímeros de injerto empleados para mezclar con goma se obtienen en emulsión, suspensión o solución mediante iniciadores radicales.

EJEMPLO A 1.-

1600 g de látex de polibutadieno (contenido en sólidos 54,4%, tamaño medio de partícula 0,4 μ) y 1640 cc de agua desalada se introducen en un frasco de 6 litros de capacidad. El frasco se purga con nitrógeno y su contenido se calienta a 63-65°C. Después de calentar se agrega una solución de

4,5 g de persulfato potásico en 200 cc de agua.

A 63-65°C se gotean, independientes entre sí, en el transcurso de 4 horas, simultáneamente 540 g de cloropreno y una mezcla de 375 g de agua y 12 g de emulsionante, seguido de agitación durante 4 a 6 horas a 63-65°C.

Después de desgasificar el látex se filtra y se emplea directamente para ensayos de mezcla con látex de goma o soluciones.

EJEMPLO A 2.-

1600 g de látex de copolímero de butadieno-acrilonitrilo (38% de acrilonitrilo, dureza Defo 1000, concentración en sólidos 49,5%, tamaño de partícula 0,2 μ) y 1640 cc de agua desalada se introducen en un frasco de 6 litros.

El frasco se purga con nitrógeno y su contenido se calienta a 63-65°C. Después de calentar se agrega una solución de 4,5 g de persulfato potásico en 200 cc de agua desalada.

A 63-65°C se gotean, independientes entre sí, en el transcurso de 4 horas, simultáneamente 540 g de cloropreno así como una mezcla de 375 g de agua y 12 g de emulsionante del tipo sulfonato alquílico seguido de agitación durante 4 a 6 horas a 63-65°C. Después de desgasificar el látex se filtra.

EJEMPLO A 3.-

2260 g de látex de policloropreno (concentración en sólidos 35,2%, tamaño medio de partícula 0,2 μ) y 1000 cc de agua desalada se introducen en un frasco de 6 litros. El frasco se purga entonces con nitrógeno y su contenido se calienta a 63-65°C. Después de calentar se agrega una solución de 4,5 g de persulfato potásico en 200 cc de agua.

A 63 - 65°C, se gotean, independientes entre sí, en el transcurso de 4 horas, simultáneamente 540 g de cloropreno, así como una mezcla de 375 g de agua y 12 g de emulsionante del tipo sulfonato de alquilo, seguido de agitación durante 4 a 6 horas a 63-65°C. Después de desgasificar el látex se filtra.

EJEMPLO A 4.-

1600 g de látex de polibutadieno (contenido en sólidos 54,4%, tamaño medio de partícula 0,4 μ) y 1640 cc de agua desalada se introducen en un frasco de 6 litros de capacidad.

El frasco se purga entonces con nitrógeno y su contenido se calienta a 63-65°C. Después de calentar se agrega una solución de 4,5 g de persulfato potásico en 200 cc de agua.

A 63-65°C, se gotean, independientes entre sí, en el transcurso de 4 horas, simultáneamente 370 g de isopreno, así como una mezcla de 375 g de agua y 12 g de emulsionante del tipo sulfonato de alquilo y se agita a continuación durante 4 a 6 horas a 63-65°C. Después de desgasificar el látex se filtra.

EJEMPLO A 5.-

1600 g de látex de copolímero de butadieno-acrilonitrilo (33% de acrilonitrilo, dureza Defo 1000, concentración en sólidos 49,3%, tamaño medio de partícula 0,19 μ) y 1640 cc de agua desalada se introducen en un frasco de 6 litros.

El frasco se purga entonces con nitrógeno y su contenido se calienta a 63-65°C. A 63-65°C se gotean independientes entre sí, en el transcurso de 4 horas, simultánea-

mente una mezcla de 475 g de estireno y 65 g de acrilonitrilo así como 375 cc de agua y 12 g de emulsionante del tipo sulfonato de alquilo, seguido de agitación durante 4 a 6 horas a 63-65°C. Después de desgasificar el látex se filtra.

5 EJEMPLO A 6.-

1970 g de látex de copolímero de estireno-isopreno (10% de isopreno, contenido en sólidos 40,8%, tamaño medio de partícula 0,15 μ y 1260 g de agua desalada se introducen inicialmente en un frasco de 6 litros de capacidad. El frasco se purga entonces con nitrógeno y su contenido se calienta a 63-65°C. A 63-65°C se gotean independientes entre sí, en el transcurso de 4 horas, simultáneamente 540 g de cloropreno y una mezcla de 375 g de agua y 12 g de un emulsionante del tipo sulfonato de alquilo seguido de agitación durante 4 a 6 horas a 63-65°C. Después de desgasificar el látex se filtra.

15 EJEMPLO A 7.-

250 g de cis-1,4-polibutadieno ($\eta = 240\text{cc/g}$) se agregan a 4 litros de tolueno, seguido de agitación hasta formar una solución. Se agregan entonces 200 g de cloropreno, 200 g de isopreno y 12 g de peróxido de benzoilo, seguido de agitación durante 18 horas a 60°C.

EJEMPLO A 8.-

5,2 litros de n-hexano y 320 g de terpolímero de etileno-propileno (tipo EN, Mooney ML 4-100 90, 12 enlaces dobles C = C por 1000 átomos de carbono se introducen en un autoclave de 10 litros y se agitan hasta que la goma se haya disuelto totalmente.

Se agregan entonces 480 g de cloropreno y una solución de 15,2 g de peróxido dibenzoílico en 100 cc de ben-

ceno, y se continúa agitando durante 18 horas a 60°C.

Ref B: La goma y el polímero de injerto se mezclan entre sí en forma de látex, en solución o en forma sólida en rodillos mezcladores o en un mezclador interno. Las mezclas de látex y la solución se elaboran en forma conocida por precipitación y "stripping", respectivamente.

De las mezclas de polímero de injerto se preparan según la especificación ISO 2475-1975 (E), primeramente las mezclas de hollín usuales, de estas se prensan cuerpos conformados y estos se vulcanizan en cada caso durante 20, 40 y 60 minutos a una temperatura de 150°C en una prensa. Las muestras de ensayo necesarias se cortan de las láminas así obtenidas. La comprobación de la resistencia (F), alargamiento (D) y valores de tensión (S; con un alargamiento de 100/300%) se comprueban en anillos de ensayo standard I según la norma DIN 53.504, mientras la dureza Shore A (H; a 20 y 70°C) se comprueba según la norma DIN 53.305 y la resistencia (E) según la norma DIN 53.512. El juego de deformación bajo presión (compresión set) se mide según la norma DIN 53.517. Las mezclas de polímero de injerto en bruto empleadas se emplean para medir la viscosidad del polímero y la diferencia en viscosidad entre el valor de 1 minuto y de 4 minutos en el aparato Mooney a 100°C (ML-4) según la norma DIN 53.523 y la plasticidad Defo según la antigua norma DIN 53.514. El contenido en gel se determina por centrifugación de una solución de tolueno.

Una selección de mezclas de polímeros de injerto preparado y comprobado (I-XX) se ha resumido en las tablas 1a y 1b donde se caracterizan con más detalle. Los resultados obtenidos en los vulcanizados se indican en la tabla II.

EJEMPLO B 1.- (Tabla 1a)

Mezclas de polímero de 90 (I) y 80 (II) partes en peso de un homopolímero de cloropreno con 10 y 20 partes en peso respectivamente de poliestireno injertado con cloropreno tienen un contenido de gel claramente superior así como valor de viscosidad, reflejado en mejores propiedades de procesamiento, en comparación con el homopolímero de cloropreno puro (V).

Los productos muestran asimismo mayor resistencia, resistencia estructural y durezas en los vulcanizados.

EJEMPLO B 2.- (Tabla 1a)

Las mezclas de polímero de 90 (III) y 80 (IV) partes en peso de un homopolímero de cloropreno con 10 y 20 partes en peso, respectivamente, de un copolímero de butadieno-acrilonitrilo injertado con cloropreno, conteniendo un 38% de acrilonitrilo, muestra asimismo un mayor contenido en gel y valor de viscosidad, y por lo tanto, mejores propiedades de procesamiento en comparación con el homopolímero de cloropreno puro (V). Al extruir un cordón redondo el rendimiento de impulsión es mayor y el esponjamiento de extrusión más bajo.

Después de envejecer en aire caliente, (21 días/100°C) el incremento en la dureza y el valor de tensión de los vulcanizados con los polímeros de la presente invención son más reducidos, es decir, son más estables al envejecimiento. Además, los vulcanizados conteniendo los polímeros según la invención son mucho más resistentes a los aceites ASTM, según se demuestra en ensayos de almacenamiento a 100°C.

EJEMPLO B 3.(Tabla 1a)

Mezclas de polímero de 85 (VI) y 70 (VII) partes en peso de un homopolímero de cloropreno con 15 y 30 par-

tes en peso respectivamente de un polibutadieno injertado con cloropreno presenta asimismo un contenido en gel y valor de viscosidad mucho más alto y, por lo tanto, propiedades de procesamiento extremadamente buenas en comparación con el homopolímero puro (V).

Los vulcanizados de las mezclas de polímero muestran una dureza, valores de tensión y elasticidad más altas en comparación con el material de referencia.

EJEMPLO B4.- (Tabla 1a)

Mezclas de polímero de 90 (VIII) y 80 (IX) partes en peso de un homopolímero de cloropreno con 10 y 20 partes en peso respectivamente de un copolímero de estireno-isopreno injertado con cloropreno muestra un contenido en gel y valor de viscosidad más alto y, por lo tanto, mejores propiedades de procesamiento en comparación con el homopolímero de cloropreno puro (V).

EJEMPLO B 5.-(Tabla 1a)

En comparación con el material de referencia (V), sin injertar una mezcla de polímero de 80 partes en peso de un homopolímero de cloropreno con 20 partes en peso de un policloropreno injertado con cloropreno (X) muestra asimismo un mayor contenido en gel y unos valores de viscosidad más alto y, por lo tanto, mejores propiedades de procesamiento. En el vulcanizado se logran mayores valores de resistencia, de dureza y de elasticidad.

EJEMPLO B 6.(Tabla 1a)

En comparación con el material de referencia (XIII), sin injertar las mezclas de polímero de 90 (XI) y 80 (XII) partes en peso de un policloropreno modificado con azúfre con 10 y 20 partes en peso, respectivamente, de un polibutadieno

injertado con cloropreno similar a los productos de los ejemplos anteriores, presenta un mayor contenido en gel y valores de viscosidad más altos lo que permite una formación de piel de laminación más rápida. En las mezclas de hollín los productos tienen menor tendencia a volverse pegajosos en los rodillos y vulcanizan más rápidamente, lo que conduce a una densidad de reticulación más alta con valores de resistencia, dureza, elasticidad y compresión set más altos.

EJEMPLO B 7 .- (Tabla 1a)

La mezcla de polímero de 80 partes en peso de un homopolímero de cloropreno con 20 partes en peso de un copolímero de butadieno-acrilonitrilo injertado con cloropreno, conteniendo un 38% de acrilonitrilo (IV b) presenta una viscosidad Mooney ML-4/100°C de 58 ME y un contenido en gel de un 16%.

A este respecto es comparable con un así llamado policloropreno prereticulado (IV a) que se obtiene mezclando homopolímeros solubles en benceno o copolímeros de cloropreno con copolímeros insolubles en benceno de cloropreno, generalmente obtenidos según métodos conocidos, por ejemplo, patente británica nº 1.158.970, empleando diésteres, y que se emplea en particular para aplicaciones que precisen de buenas propiedades de procesamiento. Sin embargo, con propiedades procesamiento equivalentes en IVb y IV a la mezcla de polímeros según la presente invención produce valores de resistencia más altos, mejor compresión set y mejor comportamiento al envejecimiento.

EJEMPLO B 8 .- (Tabla 1b)

Una mezcla de polímeros de 90 (XIV) y 80 (XV) partes en peso de un homopolímero de cloropreno con 10 y 20

partes en peso respectivamente de cis-1,4-polibutadieno injertado con cloropreno tiene viscosidades Mooney ML-4/100°C de 58 y 68, y contenido de gel de 8 y 20% respectivamente.

En los vulcanizados la mezcla muestra excelentes resistencias y alargamientos, buena flexibilidad a baja temperatura y un compresión set bajo.

EJEMPLO B 9.(Tabla 1 b)

En comparación con el homopolímero puro (V), una mezcla de polímero de 80 partes en peso de homopolímero de cloropreno con 20 partes en peso de un terpolímero de etileno-propileno injertado con cloropreno (XVI) muestra un contenido en gel más alto y valores de viscosidad más altos y por lo tanto unas propiedades de procesamiento extremadamente buenas. En los vulcanizados se obtiene una resistencia al envejecimiento más elevada.

EJEMPLO B 10 .- (Tabla 1 b)

Una mezcla de polímero de 85 (XVII) y 70 (XVIII) partes en peso de una goma de nitrilo con 15 y 30 partes en peso respectivamente de un polibutadieno injertado con isopreno/acrilonitrilo muestra buenos valores de resistencia y de alargamiento, una flexibilidad incrementada a temperatura baja y un compresión set más reducido.

EJEMPLO B 11.- (Tabla 1b)

Una mezcla de polímero de 90 (XIX) y 80 (XX) partes en peso de un polibutadieno de litio con 10 y 20 partes en peso respectivamente de un poliestireno injertado con isopreno muestra buenos valores de resistencia y de alargamiento y una mejora muy considerable en su procesabilidad en comparación con el polibutadieno puro.

TABLA 1a

Mezclas	I	II	III	IV	V	VI	VII
Homopolímero de cloropreno	90	80	90	80	100	85	70
Poliestireno injertado con cloropreno según A 6	10	20					
Copolímero de butadieno-acrilonitrilo injertado con cloropreno según A 2			10	20			
Polibutadieno injertado con cloropreno según A1						15	30
<u>Propiedades de las materias primas</u>							
Contenido en gel (%)	10,0	20,0	9,0	18,3	0,6	16,5	32,1
Viscosidad Mooney ML-4 (100°C) (ME)	61/10	70/13	58/10	62/10	71/2	69/8	82/14
Mezclas	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	
Homopolímero de cloropreno	90	80	80				
Polibutadieno injertado con cloropreno según A1				10	20		
Poliestireno injertado con cloropreno según A6	10	20					
Policloropreno injertado con cloropreno según A3			20				
Homopolicloropreno modificado con azufre				90	80	100	
<u>Propiedades de las materias primas</u>							
Contenido en gel (%)	9,7	19,3	21,8	10,7	21,3	0,4	
Viscosidad Mooney ML-4 (100°C) (ME)	50/10	62/12	69,6	38/8	40/6	40/6	
Plasticidad Defo	575	900	900				
Mezclas	IV a		IV b				
Homopolímero de cloropreno			80				
Policloropreno pre-reticulado	100		20				
Copolímero de butadieno-acrilonitrilo injertado con cloropreno según A 2							
<u>Propiedades de las materias primas</u>							
Contenido en gel (%)	15,9		16				
Viscosidad Mooney ML-4 (100°C) (ME)	54		58				

TABLA 1b

Mezclas	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX
Homopolímero de cloropreno	90	80	80				
cis-1,4-polibutadieno injertado con clorofeno según A 7	10	20					
Terpolímero de etileno-propileno injertado con cloropreno según A3			20				
Polibutadieno injertado con isopreno/acrilonitrilo según A 4				15	30		
Copolímero de acrilonitrilo-butadieno (38% de ACN, Dureza Defo 1800)				85	70		
Poliestireno injertado con isopreno (10% de isopreno en poliestireno MW 100.000)						10	20
Polibutadieno (Li-Br) (η 200 ML/G)						90	80
Propiedades de las materias primas							
Viscosidad Mooney ML-4 (100°C) (ME)	58	68	120	108	115	50	60
Contenido en gel (%)	8	20	25	20	35	9	18

TABLA 2: Propiedades del vulcanizado

Mezcla	S (MPa)	E (%)	M(100%) (MPa)	R Shore A 20/70°C	El (%)	Estructura (N)	C.S. 70°/22" 100°/70"	Brittleness point °C
I	18,2	340	3,2	69/65	50	146	23/31	
II	17,6	300	4,4	76/68	43	164	34/35	
III	17,5	370	2,3	64/62	51	134	11/32	
IV	17,0	370	2,4	65/62	59	116	12/31	-34
V	17,8	440	2,2	62/61	49	168	/27	-30
VI	15,0	330	2,5	65/64	56	104	11/29	
VII	13,0	270	3,1	68/67	56	90	11/26	
VIII	17,5	400	3,2	70/68	45	160	/28	-30
IX	17,3	310	4,3	76/67	42	140	-/28	-30
X	17,5	400	2,4	64/62	50		-/27	
XI	17,2	540	2,0	64/63	48		18/-	-35
XII	15,0	460	2,3	66/63	49		19/-	-35
XIII	15,6	540	2,3	66/64	43		25,3/-	-30
XIV	17,0	560	2,1	63/62	49		18/-	-16
XV	16,5	500	2,2	64/63	50		19/-	-18
XVI	16,0	320	2,5	68/67	53		20/-	
XVII	10,9	365	2,8	66/63	58		27,2/	
XVIII	9,5	315	2,9	67/64	59		26,2/	
XIX	13,0	430	2,5	63/61	49/52	156		
XX	15,2	400	3,0	70/68	47/51	141		
IVa	16,3	390	2,3	64/61	51		37/	
IVb	17,8	495	2,1	62/58	45		29/	

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de mezclas de goma, caracterizado porque se vulcaniza un polímero de injerto (B) con una goma (A) en una cantidad de un 1 hasta 80% en peso, siendo los monómeros de injerto de (B) idénticos o compatibles con los monómeros de la goma (A) empleada para la vulcanización.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los monómeros de injerto de (B) son idénticos a los monómeros de la goma (A) empleada en la vulcanización.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los monómeros de injerto de (B) son compatibles con los monómeros de la goma (A) empleada para la vulcanización.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque la goma (A) es co-vulcanizable con la base de injerto del copolímero de injerto.

20 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque la goma (A) es un dieno o una goma de olefina o un copolímero de la misma.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 ó 5, caracterizado porque la goma (A) es

polibutadieno, poliisopreno, goma natural, un copolímero de butadieno-estireno o policloropreno.

5 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 ó 5 ó 6, caracterizado porque la goma (A) es un copolímero de butadieno-acrilonitrilo.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 ó 5 a 7, caracterizado porque la goma (A) es un terpolímero de etileno-propileno o un copolímero de isobutileno-isopreno.

10 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque el polímero de injerto (B) comprende una base de polibutadieno, polisopreno, poliestireno, policloropreno, copolímero de butadieno-acrilonitrilo, copolímero de etileno-propileno, polímero de isobutileno, copolímero de isobutileno-isopreno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de butadieno-estireno o polímero de acrilato, y el monómero de injerto de policloropreno, poliisopreno, copolímero de butadieno-acrilonitrilo, copolímero de isopreno-acrilonitrilo, isobutileno o copolímero de butadieno-estireno.

15
20

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero de injerto (B) se obtiene de bases de látex con un tamaño de partícula de 0,1 a 1,0 μ .

25 11.- Procedimiento según cualquiera de las

reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la matriz de la goma se presenta una distribución estadísticamente fijada de un 1 a 80% de partículas de copolímero de injerto.

5 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción del copolímero de injerto es de un 1 a 30%.

13.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la base de injerto está reticulada.

10 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 9 ó 10, caracterizado porque las cadenas de polímero de los monómeros de injerto tienen un peso molecular de 2000 hasta 150.000.

15 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque las cadenas de polímero del monómero de injerto tienen un peso molecular de 5000 a 150.000.

16.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el copolímero de injerto (B) está sin reticular.

20 17.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el copolímero de injerto (B) se prepara por injerto en benceno, tolueno, xileno o mezclas de los mismos mediante iniciadores radicales.

18.- Procedimiento según la reivindicación 9,

caracterizado porque el copolímero de injerto (B) se prepara por injerto en uno o varios disolventes alifáticos mediante iniciadores radicales.

5 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el disolvente alifático es hexano, pentano, ciclohexano o mezclas de los mismos.

10 20.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el copolímero de injerto (B) se prepara por injerto en mezclas de disolventes alifáticos y aromáticos mediante iniciadores radicales.

21.- Procedimiento para la obtención de mezclas de goma, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 17 MAYO 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ AGUILO Y PARRALLO

p. p. F. J. Suarez Diaz