

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

5 ENE. 1979

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

NUMERO	471.998
FECHA DE PRESENTACION	24-7-1978

ES (11) A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
31375/77	26-7-1977	Gran Bretaña

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO DE PREPARAR UN COPOLIMERO DE INJERTO"

71 SOLICITANTE (S)
THE MALAYSIAN RUBBER PRODUCERS' RESEARCH ASSOCIATION (PP/6898)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Tun Abdul Razak Laboratory, Brickendonbury, Hertford, SG13 8NL, Inglaterra

72 INVENTOR (ES)
Dr. David Stanley Campbell, Dr. David Edward Loeber y Dr. Andrew John Tinker

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.578)

jga

La presente invención se refiere a un método para formar copolímeros de injerto uniendo cadenas secundarias, previamente polimerizadas, a un esqueleto de caucho natural o sintético insaturado, y a los copolímeros de injerto resultantes. Un uso principal de tales copolímeros de injerto es en cauchos termoplásticos; sin embargo, también se consideran otros usos, tales como, por ejemplo, adhesivos a base de disolvente o fundidos en caliente.

La copolimerización de injerto de monómeros vinílicos sobre caucho natural ha sido extensamente estudiada en el pasado. El trabajo ha tenido como resultado la producción comercial de materiales conocidos como Heveaplus MG, que contienen un copolímero de injerto de caucho natural-metacrilato de metilo. Tales materiales han conseguido algún éxito comercial; sin embargo, éste ha sido limitado por la dificultad de controlar la reacción del metacrilato de metilo con el caucho, y las propiedades del producto resultante. La presente invención adopta el enfoque alternativo de hacer reaccionar unas cadenas secundarias, previamente formadas, con las moléculas de caucho, y esto proporciona mayor control de la estructura del copolímero de injerto.

Más recientemente ha habido un interés comercial en rápido crecimiento, sobre una clase de materiales conocidos como elastómeros termoplásticos. Estos materiales tienen una gama de propiedades físicas que van desde el comportamiento verdaderamente elástico de los copolímeros de bloque Kraton, de estireno-butadieno-estireno (Shell Chemical Co.), hasta las propiedades de plástico flexible de los sistemas de bloque Hytrel, de poliéster-

-poliéter (E.I. DuPont de Nemours). La gama de tipos está aumentando continuamente, y su popularidad procede sobre todo de las combinaciones típicas de propiedades físicas de que se dispone en productos moldeados directamente, sin necesidad de reticulación química y sus complejos ciclos asociados de mezcla y curado.

Está bien establecida la importancia de la separación de microfases en relación a las propiedades físicas de los sistemas de copolímero de bloque. La estructura de copolímero tiene considerable influencia sobre cómo tiene lugar esta separación de fases, y por tanto desempeña un papel primordial para determinar las propiedades físicas. Se ha demostrado que se pueden obtener propiedades físicas semejantes a las de tales copolímeros de bloque, por polimerización de injerto de un prepolímero vítreo en un esqueleto elastómero, siempre que los pesos moleculares relativos de los polímeros duro y blando se elijan apropiadamente. Los cauchos termoplásticos del tipo de copolímero de bloque se han preparado anteriormente en solución. Una desventaja de tales técnicas es la necesidad de recuperar el producto del disolvente. El método de la presente invención evita esta desventaja.

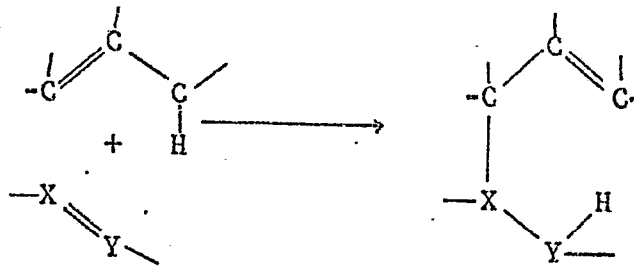
La presente invención proporciona un método para formar un copolímero de injerto, el cual método comprende proporcionar una mezcla de reacción de un caucho etilénicamente insaturado, natural o sintético, en estado sólido, con un prepolímero que tiene un grupo final reactivo con los grupos del caucho etilénicamente insaturado, y mantener la mezcla a una temperatura elevada, al menos igual a la temperatura de transición vítrea del prepolímero, pero

por debajo de la temperatura de descomposición del caucho, con mezcla íntima de los reaccionantes, con lo que las moléculas del prepolímero reaccionan con y quedan unidas al esqueleto de la molécula de caucho.

5

La reacción química preferida para la combinación de un prepolímero funcionalizado con un polímero de esqueleto insaturado es la reacción del "eno":

10

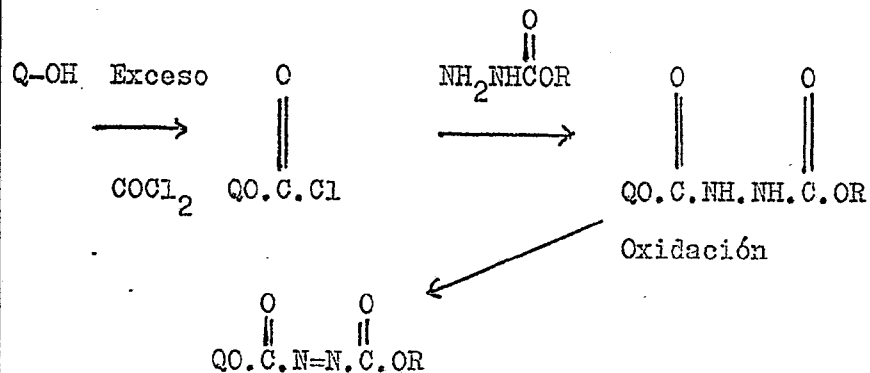


15

donde - X = Y puede ser, por ejemplo, un grupo azo activado adecuadamente.

Un grupo reactivo "eno" en forma de función azodicarboxilato puede ser constituido en el extremo de una cadena de prepolímero como sigue:

20



30

21088

donde Q es el prepolímero y R es alcoholo  $C_1$  a  $C_6$ .

El prepolímero, aparte de por su grupo final funcional, no participa en la reacción. Debe ser sustancialmente inerte para el grupo final y para el caucho con el que se ha de calentar. Son materiales adecuados los poli (monómeros vinilaromáticos) tales como poliestireno, poli(p-t-butilestireno) o poli( $\alpha$ -metilestireno).

La invención proporciona también un copolímero de injerto preparado como se ha descrito antes, que tiene un esqueleto derivado de un caucho etilénicamente insaturado, natural o sintético, y cadenas secundarias de un poli(monómero vinilaromático), y que tiene las propiedades:

15	M 100 (módulo a 100% de extensión)	0,1 a 8 MPa
	Resistencia a la tracción	4 a 30 MPa
	Alargamiento de rotura	más de 200%

Normalmente el prepolímero es una molécula lineal con un solo grupo funcional en un extremo de la cadena.

Es posible, aunque no se prefiere, que el prepolímero tenga cadenas ramificadas. También es posible, aunque, de nuevo, no se prefiere, que una proporción pequeña de las moléculas de prepolímero tenga dos grupos funcionales; en este caso, tales moléculas serán susceptibles de efectuar la reticulación del caucho, pero un grado limitado de reticulación puede ser aceptable para algunos fines.

Para esta reacción es esencial usar caucho natural o un caucho sintético muy insaturado. Entre los cauchos adecuados se incluyen los copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, poliisopreno, po-

libutadieno y policloropreno. La reacción no es eficaz con materiales que tienen esqueleto de carbono saturado, ni siquiera con cauchos hidrocarbonados de bajo nivel de insaturación. El peso molecular del caucho no es crítico.

5 Los cauchos naturales y sintéticos insaturados tienen generalmente un peso molecular de 70.000 a 300.000 tras componer en estado sólido, como se requiere para efectuar el método de la presente invención.

10 Para copolímeros de bloque y de injerto que son cauchos termoplásticos, es importante la temperatura de transición vítrea del componente duro, ya que las propiedades elastómeras son predominantes por debajo de esa temperatura de transición vítrea, y las propiedades plásticas por encima de ella. En la preparación de materiales que se  
15 han de usar como cauchos termoplásticos a temperatura ambiente, es necesario, por tanto, que el prepolímero tenga una temperatura de transición vítrea por encima de la ambiente, y preferiblemente de al menos 60°C. Se impone a la temperatura de transición vítrea un límite superior de aproximadamente 220°C por el hecho de que la temperatura de  
20 reacción del prepolímero con el caucho ha de ser al menos tan alta como la temperatura de transición vítrea, y la mayoría de los cauchos insaturados se empiezan a descomponer alrededor de 200-220°C. En la presente invención, el  
25 intervalo de peso molecular del poliestireno da un intervalo de temperaturas de transición vítrea de 70 a 95°C.

El peso molecular número medio del prepolímero debe estar preferiblemente comprendido entre 500 - 50.000, particularmente 3.000 - 15.000. Los pesos moleculares en  
30 este intervalo son suficientemente altos para conseguir

las ventajosas propiedades que resultan de la separación de fases en el copolímero de injerto, y no se consiguen ventajas adicionales usando poliestireno que tenga un peso molecular por encima de 20.000. El poliestireno se puede preparar convenientemente en un intervalo estrecho de peso molecular por polimerización aniónica; esta técnica es mucho más fácil de usar a pesos moleculares más bajos del prepolímero, debido a que la viscosidad del sistema aumenta mucho a medida que se eleva el peso molecular. Si el poliestireno se prepara por polimerización en emulsión, las consideraciones de viscosidad no se plantean en la misma magnitud. Sin embargo, a pesos moleculares mayores que 20.000, se hace progresivamente más difícil purificar y caracterizar el producto, y por tanto más difíciles de controlar las propiedades del copolímero de injerto.

En la preparación de cauchos termoplásticos es necesario que el prepolímero sea incompatible con el caucho. La compatibilidad se puede determinar para este fin formando una mezcla íntima de los dos polímeros; si la mezcla muestra dos temperaturas de transición vítrea separadas, los dos polímeros son incompatibles. Desde luego, si el copolímero de injerto no está destinado a ser usado como caucho termoplástico, no es esencial entonces que el prepolímero sea incompatible con el caucho formador del esqueleto, ni tampoco es esencial que el prepolímero tenga una temperatura de transición vítrea por encima de 60°C.

El método por el que se prepara el prepolímero funcionalizado no es crítico en la presente invención.

El poliestireno que lleva un grupo hidroxilo en



copolímeros de injerto que contengan más de 60% en peso de cadenas secundarias de prepolímero, las propiedades de tales productos pueden no diferir significativamente de aquellas de materiales obtenidos por vías más accesibles.

5 Los copolímeros de injerto que contienen menos de 10% en peso de cadenas secundarias tienen propiedades no muy diferentes de las del caucho sin modificar. Se prefiere usar mezclas de reacción que contengan 15-55%, particularmente 25-45%, en peso del prepolímero. Es posible, aunque no

10 necesario, incluir otros materiales en la mezcla de reacción inicial. Así, es posible, aunque no preferido, incluir una pequeña proporción de agua o líquido orgánico como disolvente o dispersante. Dado que la reacción parece ser autocatalítica, puede ser ventajoso incluir en la mezcla

15 inicial de reacción una cierta proporción del copolímero de injerto deseado. Si el copolímero de injerto resultante se ha de usar en estado de composición, a menudo será conveniente incorporar los ingredientes de composición en la mezcla de reacción, durante o incluso antes de

20 la reacción.

Es esencial mezclar muy íntimamente los reaccionantes durante al menos parte de la reacción. Si los reaccionantes se mezclan bajo condiciones de baja cizalla, cerca de la temperatura ambiente, y luego se calientan bajo

25 condiciones estáticas, no tiene lugar un injerto eficaz. La mezcla bajo condiciones de alta cizalla se debe continuar durante al menos 30%, y preferiblemente más de 60%, de la reacción. Siempre que se haya dejado transcurrir la reacción bajo condiciones de alta cizalla durante parte

30 del tiempo de reacción, la subsiguiente manipulación a al-

ta temperatura, p.ej. moldeo por compresión, moldeo por inyección o extrusión, puede aumentar la magnitud de la reacción.

5 La reacción de injerto tiene lugar en el tipo de máquina de mezcla interna normalmente usado para componer el caucho antes de la vulcanización. Para trabajo experi- mental se ha hecho uso de la capacidad de mezcla del reó- metro de par de torsión Hampden-Shawbury, que consiste en un par de paletas que giran en sentido contrario dentro 10 de una cavidad calentada, siendo accionadas las paletas por un motor eléctrico montado en una montura sensible al par de torsión. Para operación a mayor escala es adecuado un mezclador interno tal como un mezclador Banbury.

15 Las condiciones de temperatura de la mezcla son tales que la temperatura inicial de la cavidad es aproximadamente igual a o mayor que la temperatura de transición vítrea del prepolímero. El trabajo gastado en la mezcla tiene como resultado un subsiguiente aumento de temperatura, dependiendo en alguna medida la cantidad de aumento de 20 temperatura de la composición de la mezcla y de la severidad de mezcla.

25 La severidad de mezcla no se define fácilmente sin referencia específica a la máquina concreta que se esté usando. En general, la severidad de mezcla es comparable a la requerida para dar refuerzo con negro de humo en la mezcla usual de caucho. Una severidad de mezcla innecesariamente alta puede conducir a una disminución de la resistencia a la tracción y del módulo del producto.

30 El tiempo de mezcla preferido es tal que tenga como resultado una reacción sustancialmente completa de

los grupos funcionales del prepolímero. Los tiempos de mezcla de 2-30, preferiblemente 5-20, minutos son generalmente suficientes. La desaparición de los grupos funcionales azo se puede determinar en muchos casos por medidas espectroscópicas infrarrojas en películas delgadas comprimidas. El grupo azodicarboxilato tiene una absorción característica de carbonilo a  $1785\text{ cm}^{-1}$ , que desaparece en la reacción.

La eficacia del injerto se puede medir por cromatografía de permeación de gel, con lo que el prepolímero que ha quedado químicamente unido al esqueleto de caucho se puede distinguir del prepolímero que no ha reaccionado.

La eficacia de la reacción no solo depende de la temperatura y condiciones de mezcla, sino también de las impurezas presentes en los reaccionantes. El cis-poliisopreno sintético se puede proporcionar en estado relativamente limpio, y por tanto se puede hacer que reaccione con el prepolímero con alta eficacia. La reacción con caucho natural es generalmente algo menos eficaz. Son típicas unas eficacias de reacción de 40 a 100%, basadas en el contenido de azodicarboxilato de los prepolímeros. Debido a ineficacias acumulativas de los métodos de síntesis, el prepolímero no tiene un grupo funcional en el extremo de cada cadena, y siempre hay una proporción de la muestra de prepolímero que es incapaz de combinación química con el esqueleto de caucho. Las eficacias globales de injerto se definen como el tanto por ciento de la carga total de prepolímero que queda químicamente unida al esqueleto de caucho en el curso de la reacción. Las eficacias de injerto están comprendidas entre 10-80%, y en la mayoría de los

casos son mejores que 30%. Es sorprendente que bajo estas condiciones haya algo de reacción entre dos polímeros incompatibles.

5 Como se ha indicado antes, muchos de los productos de la presente invención tienen propiedades que los hacen valiosos para uso, ya sea como tales o compuestos con cargas, estabilizadores, pigmentos, etc, como cauchos termoplásticos. Los productos son útiles sin vulcanización debido a que las regiones de cadena secundaria de prepolímero actúan como reticulaciones y partículas de carga. Se pueden usar, por ejemplo, como adhesivos en fundido en caliente, adhesivos en solución, o para moldeo por inyección, moldeo por compresión o extrusión. El uso de prepolímeros estables que se pueden aislar y caracterizar hace muy fácil el control de la reacción con el cauchó, para obtener las propiedades deseadas en los copolímeros de injerto.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

20 EJEMPLO 1

Se añadieron caucho natural SMR5L (19,5 g) y Poliestireno de peso molecular número medio ( $\bar{M}_n$ ) 3200, que tenía el 79% de las cadenas polímeras terminado en grupos funcionales azodicarboxilato (10,5 g), a un pequeño mezclador interno calentado a 90°C. La mezcla se efectuó a 150 r.p.m. durante 10 min, dando una temperatura de mezcla final de 140°C. A medida que transcurría la reacción, la mezcla de reacción, inicialmente opaca, se hizo gradualmente transparente. Una muestra del producto

(5,6 g) se comprimió a 150°C durante aproximadamente 5 segundos una hoja de aproximadamente 0,5 mm de espesor. La hoja se cortó en trozos, y la muestra se volvió a comprimir a una hoja coherente bajo las mismas condiciones. Luego se dió a la misma muestra la forma de una hoja de 100 x 100 x 0,5 mm, por moldeo por compresión a 150°C durante 45 seg. Probetas normalizadas de ensayo de tracción, con extremos de mayor sección que el centro (BS 903 parte A2, tipo C) se cortaron de la hoja y se ensayaron a una velocidad de alargamiento de 500 mm/min, a 23°C. El análisis de la mezcla de reacción por cromatografía de permeación de gel mostró que la eficacia global de injerto (es decir, la proporción del poliestireno añadido total que quedó unida químicamente al esqueleto de caucho) era 66%.

De la misma manera se prepararon productos con diferentes proporciones de caucho natural y de poliestireno. Estas preparaciones se resumen en la Tabla I.

Tabla I

Copolímeros de injerto de caucho natural SMR5L y poliestireno de  $\bar{M}_n$  3200

Contenido de poliestireno (% p/p)	25	30	35
Temperatura final de la mezcla (°C)	143	145	140
Eficacia de injerto (%)	62	68	66
M100 (MPa)	0,64	0,71	1,19
M300 (MPa)	1,16	1,40	2,17
M500 (MPa)	3,21	4,35	2,24
Resistencia a la tracción (MPa)	15,2	17,4	19,5
Alargamiento a la rotura (%)	828	803	715

EJEMPLO 2

Como en el Ejemplo 1, con poliestireno de  $\bar{M}_n$  5450 que tenía 75% de las cadenas polímeras terminado en grupos funcionales azodicarboxilato. Estas preparaciones se resumen en la Tabla II.

TABLA II

Copolímeros de injerto de caucho natural SMR5L y poliestireno de  $\bar{M}_n$  5450

	20	25	30	35	40	45	50
10	Contenido de poliestireno (% p/p)						
	20	25	30	35	40	45	50
	Temperatura final de la mezcla (°C)						
	140	132	140	135	136	134	132
	Eficacia de injerto (%)						
	41	44	48	52	55	58	60
15	M100 (MPa)						
	0,48	0,62	0,96	1,56	2,25	3,50	5,15
	M300 (MPa)						
	1,23	2,19	3,67	5,87	7,58	9,35	9,74
	M500 (MPa)						
	4,49	8,00	13,2	17,4	19,8	22,0	20,5
	Resistencia a la tracción (MPa)						
	10,2	14,4	19,1	23,8	22,0	24,4	21,1
20	Alargamiento a la rotura (%)						
	700	634	587	581	533	541	504

EJEMPLO 3

Como en el Ejemplo 1, con poliestireno de  $\bar{M}_n$  8200 que tenía 72% de las cadenas polímeras terminado en grupos funcionales azodicarboxilato. Estas preparaciones se resumen en la Tabla III.

TABLA III

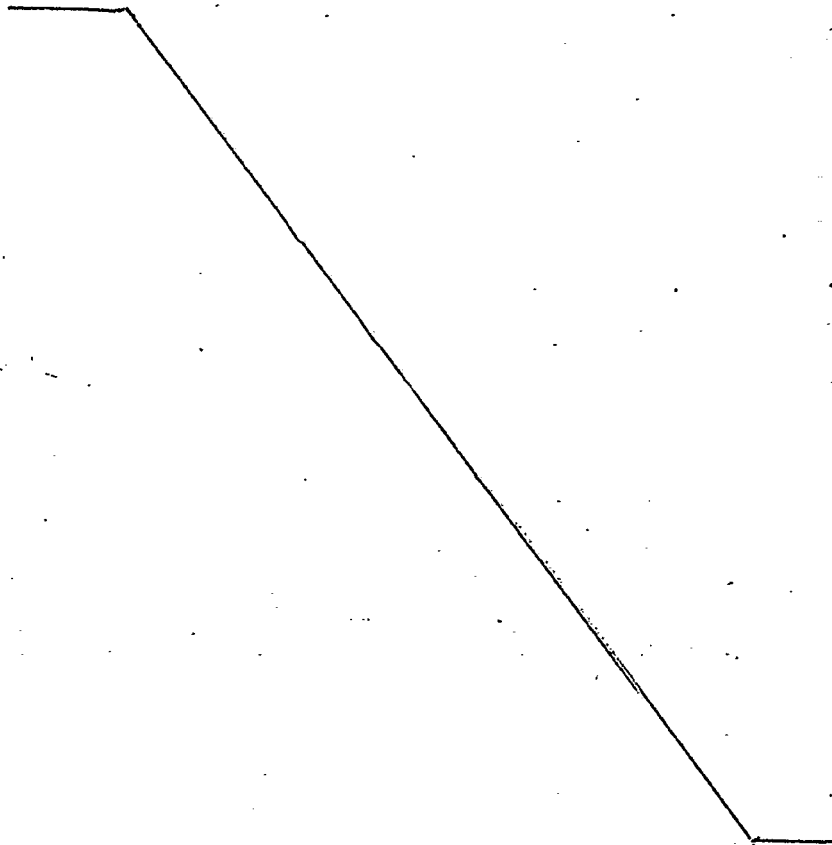
Copolímeros de injerto de caucho natural SMR5L y poliestireno de Mn 8200

	20	25	30	35	40	45	50	55
Contenido de poliestireno (% p/p)	150	155	145	138	138	139	140	144
Temperatura final de la mezcla (°C)	27	38	39	45	48	55	55	60
Eficacia de injerto (%)	0,30	0,55	0,97	1,59	3,06	4,22	6,84	9,33
M100 (MPa)	0,53	1,46	3,57	5,91	9,28	9,77	10,3	9,63
M300 (MPa)	1,71	5,56	11,7	16,6	21,9	-	20,7	-
M500 (MPa)	7,51	11,2	17,9	18,6	23,4	19,0	21,9	14,3
Resistencia a la tracción (MPa)	796	651	586	546	524	477	501	389
Alargamiento a la rotura (%)								

EJEMPLO 4

Como en el Ejemplo 1, con poliestireno de  $M_n$  8900 que tenía 77% de las cadenas polímeras terminado en grupos funcionales azodicarboxilato. Estas preparaciones se resumen en la Tabla IV.

5



21088

TABLA IV

Copolímeros de injerto de caucho natural SMR5L y poliestireno de Mn 8900.

	20	25	30	35	40	45	50	55
Contenido de poliestireno (% p/p)	149	148	145	147	147	138	143	155
Temperatura final de la mezcla (°C)	149	148	145	147	147	138	143	155
Eficacia de injerto (%)	26	28	37	41	45	49	57	61
ML00 (MPa)	0,21	0,39	0,67	1,27	2,33	3,63	5,71	7,74
M300 (MPa)	0,58	1,79	3,05	5,82	7,70	8,86	8,25	8,00
M500 (MPa)	2,06	6,68	10,2	16,2	18,6	18,2	16,5	-
Resistencia a la tracción (MPa)	4,92	12,4	14,2	18,3	21,1	18,8	17,0	9,04
Alargamiento a la rotura (%)	642	668	593	547	551	512	500	309

EJEMPLO 5

5 Como en el Ejemplo 1, con poliestireno de  $\bar{M}_n$  12700 que tenía el 63% de las cadenas polímeras terminado en grupos funcionales azodicarboxilato. Estas preparaciones se resumen en la Tabla V.

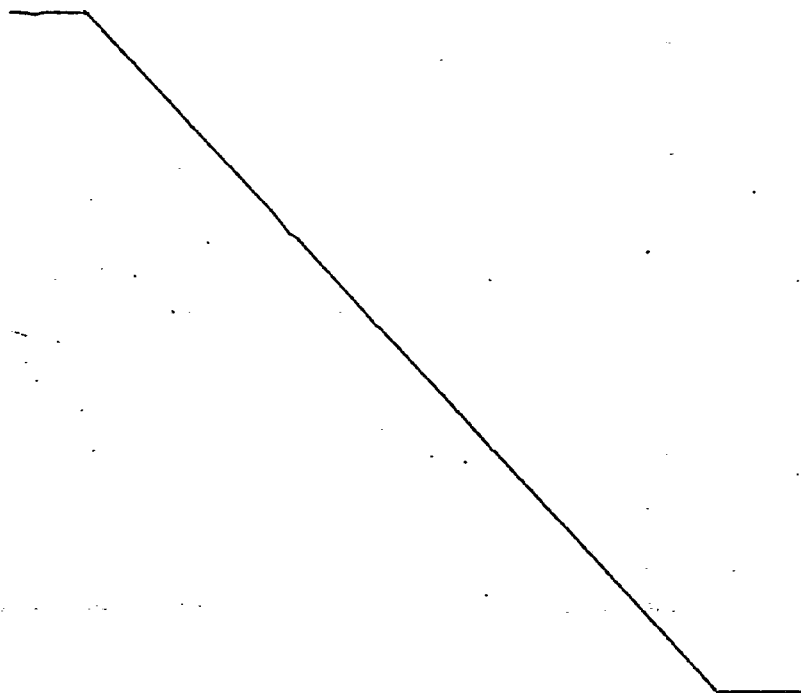


TABLA 5

Copolímeros de injerto de caucho natural SMR5L y poliestireno de Mn 12700

	20	25	30	35	40	45	50	55
Contenido de poliestireno (% p/p)								
Temperatura final de la mezcla (°C)	144	147	142	146	143	141	142	146
Eficacia de injerto (%)	19	20	21	23	25	27	30	36
M100 (MPa)	0,33	0,38	0,50	0,73	1,43	3,06	4,47	7,16
M300 (MPa)	0,49	0,92	1,84	3,49	6,00	9,89	10,3	9,21
M500 (MPa)	1,34	3,08	5,79	10,5	13,1	-	-	-
Resistencia a la tracción (MPa)	2,46	8,05	10,1	14,1	13,7	16,4	16,2	12,3
Alargamiento a la rotura (%)	632	702	631	612	502	435	443	420

EJEMPLO 6

5 Como en el Ejemplo 1, con poliestireno de  $\bar{M}_n$   
17700 que tenía 68% de las cadenas polímeras terminado en  
grupos funcionales azodicarboxilato. Las condiciones de  
mezcla se alteraron a 6 min a 150 r.p.m. con una tempe-  
ratura inicial del mezclador de 130°C. Estas condiciones  
dieron mejores eficacias de injerto que las condiciones  
normalizadas del Ejemplo 1, para poliestireno de este  
10 peso molecular. Estas preparaciones se resumen en la  
Tabla VI.

21088

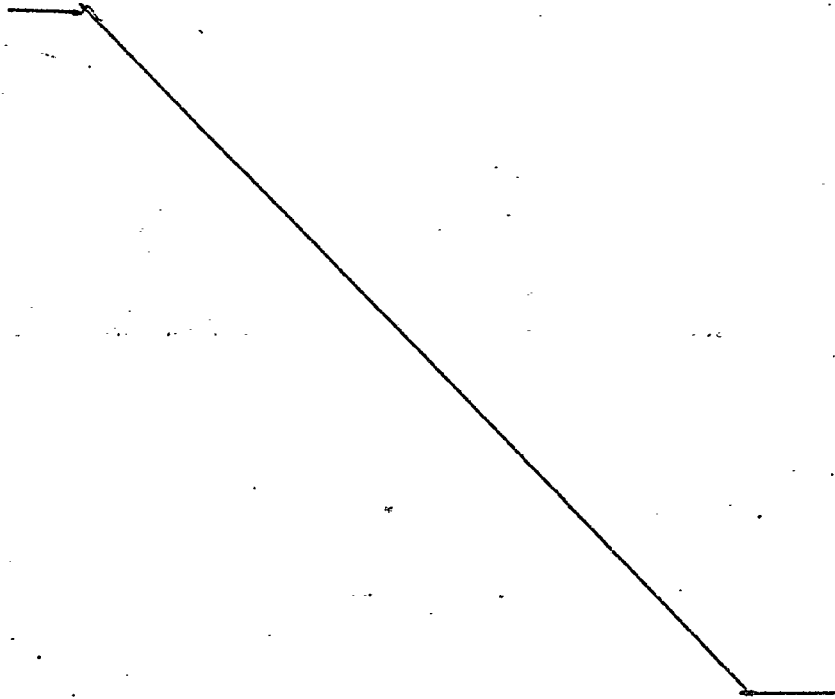


TABLA VI

Copolímeros de injerto de caucho natural SMR5L con poliestireno de Mn 17700

Contenido de poliestireno (% p/p)	20	25	30	35	40	45	50	55
Temperatura final de la mezcla (°C)	168	170	163	167	165	162	164	163
Eficacia de injerto (%)	14	16	18	19	18	21	26	28
M100 (MPa)	0,36	0,85	0,94	1,89	2,63	4,34	5,71	5,56
M300 (MPa)	0,96	2,84	2,77	6,14	7,78	10,9	-	-
M500 (MPa)	2,27	5,82	5,43	10,3	-	-	-	-
Resistencia a la tracción (MPa)	2,83	6,26	5,72	11,3	11,2	12,2	10,1	6,65
Alargamiento a la rotura (%)	575	526	517	500	402	352	275	237

EJEMPLO 7

Como en el Ejemplo 3, usando caucho natural SMR10 en vez de SMR5L. El contenido de poliestireno en la mezcla era 40% en peso. La preparación se resume en la Tabla VII.

5

EJEMPLO 8

Como en el Ejemplo 7, usando caucho natural SMR20 en vez de SMR10. La preparación se resume en la Tabla VII.

10

EJEMPLO 9

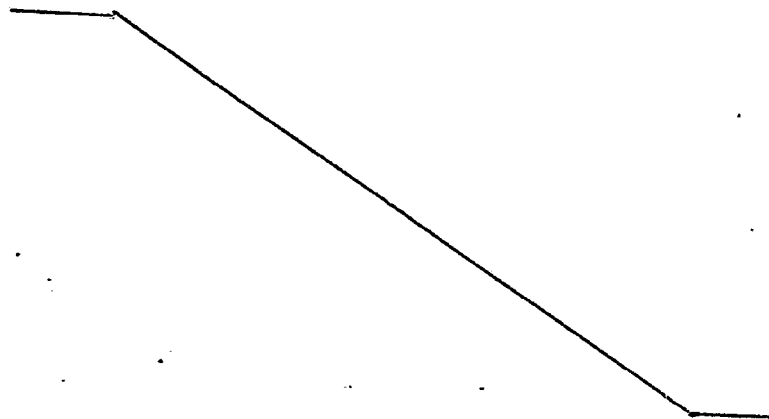
Como en el Ejemplo 7, usando caucho natural SMR5CV en vez de SMR10. La preparación se resume en la Tabla VII.

15

EJEMPLO 10

Como en el Ejemplo 7, usando caucho natural RSS1 en vez de SMR10. La preparación se resume en la Tabla VII.

20



21088

TABLA VII

Copolímeros de injerto de diferentes calidades de caucho natural con poli-  
estiréno de Mn 8200

Calidad de caucho natural	SRM10	SMR20	SMR50V	RSS1
Temperatura final de la mezcla (°C)	147	150	148	146
Eficacia de injerto (%)	47	34	32	10
M100 (MPa)	2,49	2,33	2,54	1,54
M300 (MPa)	7,26	9,39	9,05	3,70
M500 (MPa)	-	-	21,4	-
Resistencia a la tracción (MPa)	17,7	16,8	20,9	6,96
Alargamiento a la rotura (%)	493	414	502	462

Handwritten notes or signatures on the right side of the page.

EJEMPLO 11

Como en el Ejemplo 1, usando poliisopreno sintético Cariflex IR305 en vez de caucho natural. Estas preparaciones se resumen en la Tabla VIII.

TABLA VIII

Copolímeros de injerto de poliisopreno Cariflex IR305 con poliestireno de  $\bar{M}_n$  3200

10	Contenido de poliestireno (% p/p)	25	30	35	40
	Temperatura final de la mezcla (°C)	135	139	139	138
	Eficacia de injerto (%)	81	81	79	81
15	M100 (MPa)	0,53	0,85	1,17	1,46
	M300 (MPa)	0,83	1,28	1,72	2,13
	M500 (MPa)	1,20	2,61	2,61	3,49
	Resistencia a la tracción (MPa)	7,48	11,5	11,3	12,9
20	Alargamiento a la rotura (%)	1106	1063	960	880

EJEMPLO 12

Como en el Ejemplo 2, usando poliisopreno sintético Cariflex IR305 en vez de caucho natural. Estas preparaciones se resumen en la Tabla IX.

TABLA IX

Copolímeros de injerto de poliisopreno Cariflex IR305 con poliestireno de Mn 5450

	20	25	30	35	40	45	50
Contenido de poliestireno (% P/P)							
Temperatura final de la mezcla (°C)	135	135	135	136	130	134	132
Eficacia de injerto (%)	76	74	73	76	74	75	75
M100 (MPa)	0,32	0,40	0,95	1,47	2,43	3,46	4,54
M300 (MPa)	0,77	1,00	2,05	3,01	4,46	5,77	6,66
M500 (MPa)	1,59	1,86	4,17	6,12	8,45	10,5	11,7
Resistencia a la tracción (MPa)	8,26	5,24	12,9	15,8	15,3	17,5	17,8
Alargamiento a la rotura (%)	1176	1011	932	878	770	771	705

EJEMPLO 13

Como en el Ejemplo 3, usando poliisopreno sintético Cariflex IR305 en vez de caucho natural. Estas preparaciones se resumen en la Tabla X.

5

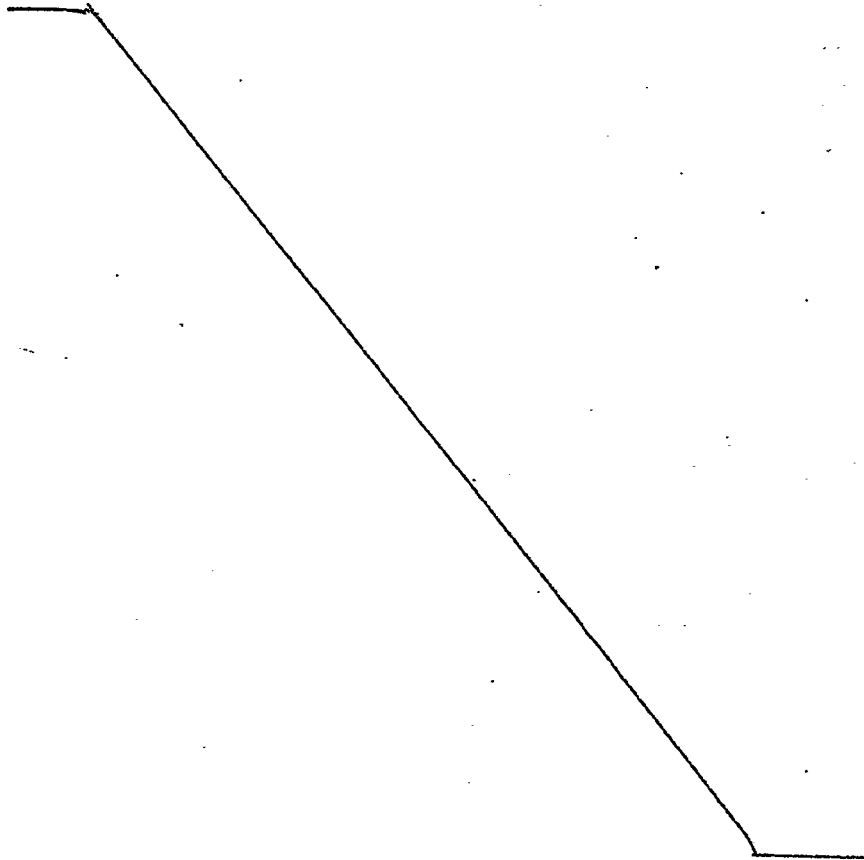
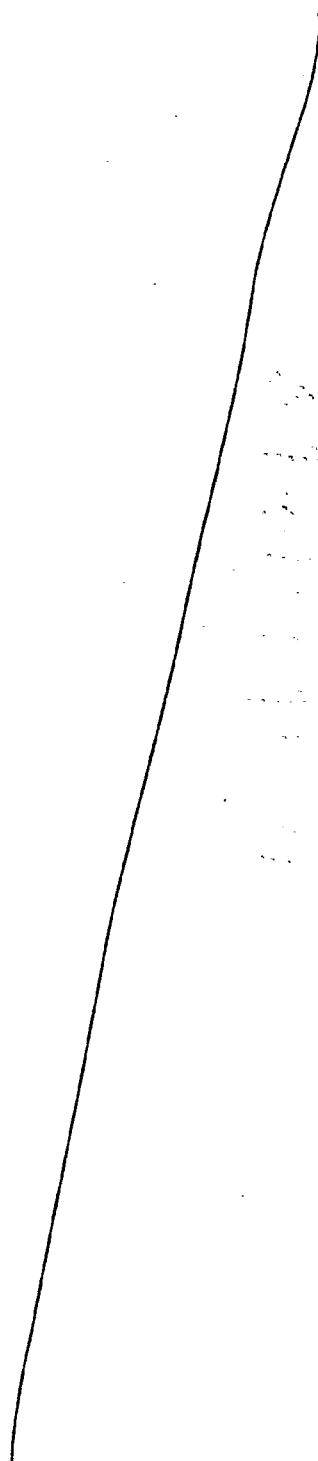


TABLA X

Copolímeros de injerto de poliisopreno Cariflex IR305 con poliestireno de

Im 8200

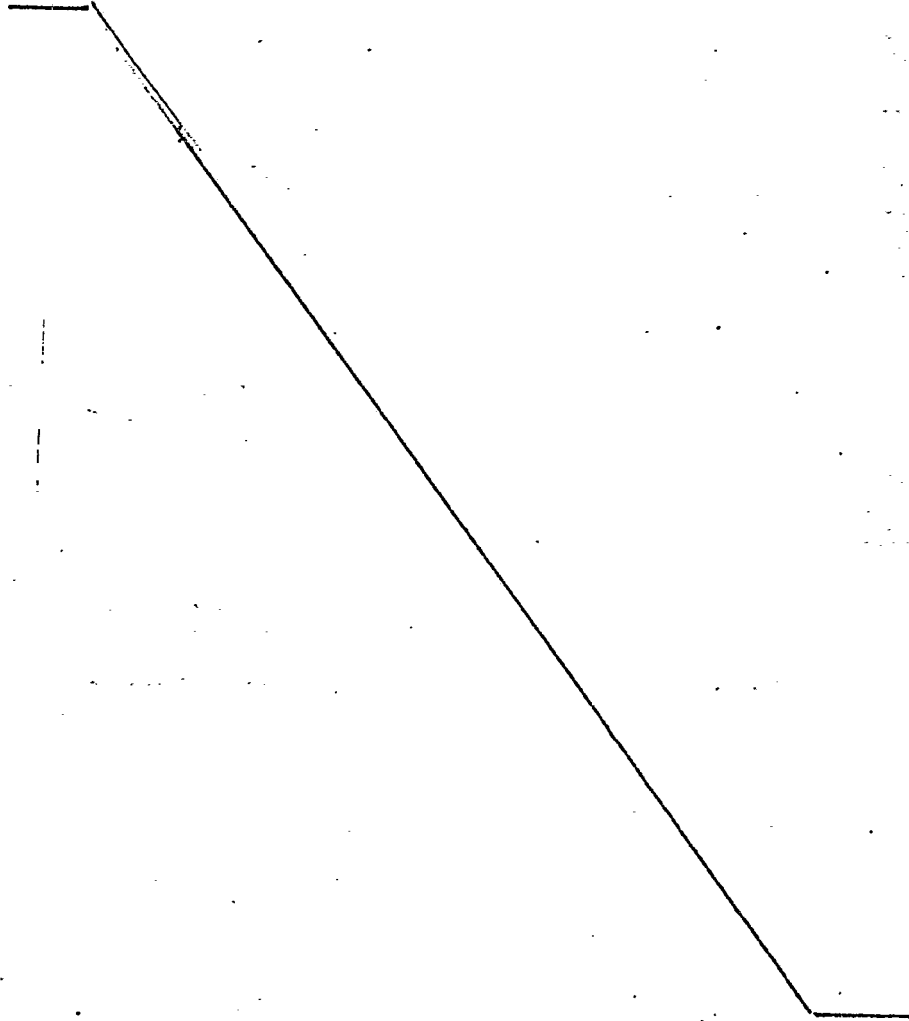
	20	25	30	35	40	45	50	55
Contenido de poliestireno (% p/p)	148	147	151	144	152	143	141	138
Temperatura final de la mezcla (°C)	77	77	77	76	77	77	76	76
Eficacia de injerto (%)	0,32	0,57	1,13	1,49	2,43	3,26	4,54	6,82
M100 (MPa)	0,93	1,34	2,53	2,69	5,08	5,24	5,93	6,92
M500 (MPa)	2,08	2,89	5,24	5,19	9,02	9,59	10,6	11,8
Resistencia a la tracción (MPa)	6,75	8,23	12,3	12,0	14,5	15,2	16,0	12,1
Alargamiento a la rotura (%)	1001	914	871	828	729	720	680	527



EJEMPLO 14

Como en el Ejemplo 4, usando poliisopreno sintético Cariflex IR305 en vez de caucho natural. Estas preparaciones se resumen en la Tabla XI.

5



21088

TABLA XI

Copolímeros de injerto de poliisopreno Cariflex IR305 con poliestireno de Mn 8900

	20	25	30	35	40	45	50	55
Contenido de poliestireno (%) p/p	140	136	144	146	144	140	138	140
Temperatura final de la mezcla (°C)	76	74	74	75	74	74	74	74
Eficacia de injerto (%)	0,22	0,55	1,08	1,61	2,68	4,20	5,71	7,94
M100 (MPa)	0,82	1,45	2,45	2,95	4,17	4,96	6,09	8,20
M300 (MPa)	1,84	2,97	4,71	5,50	7,35	8,61	9,49	-
Resistencia a la tracción (MPa)	4,24	6,74	8,80	10,9	11,6	12,7	10,4	8,24
Alargamiento a la rotura (%)	866	893	799	806	737	704	538	466

EJEMPLO 15

Como en el Ejemplo 5, usando poliisopreno sintético Cariflex IR305 en vez de caucho natural. Estas preparaciones se resumen en la Tabla XII.

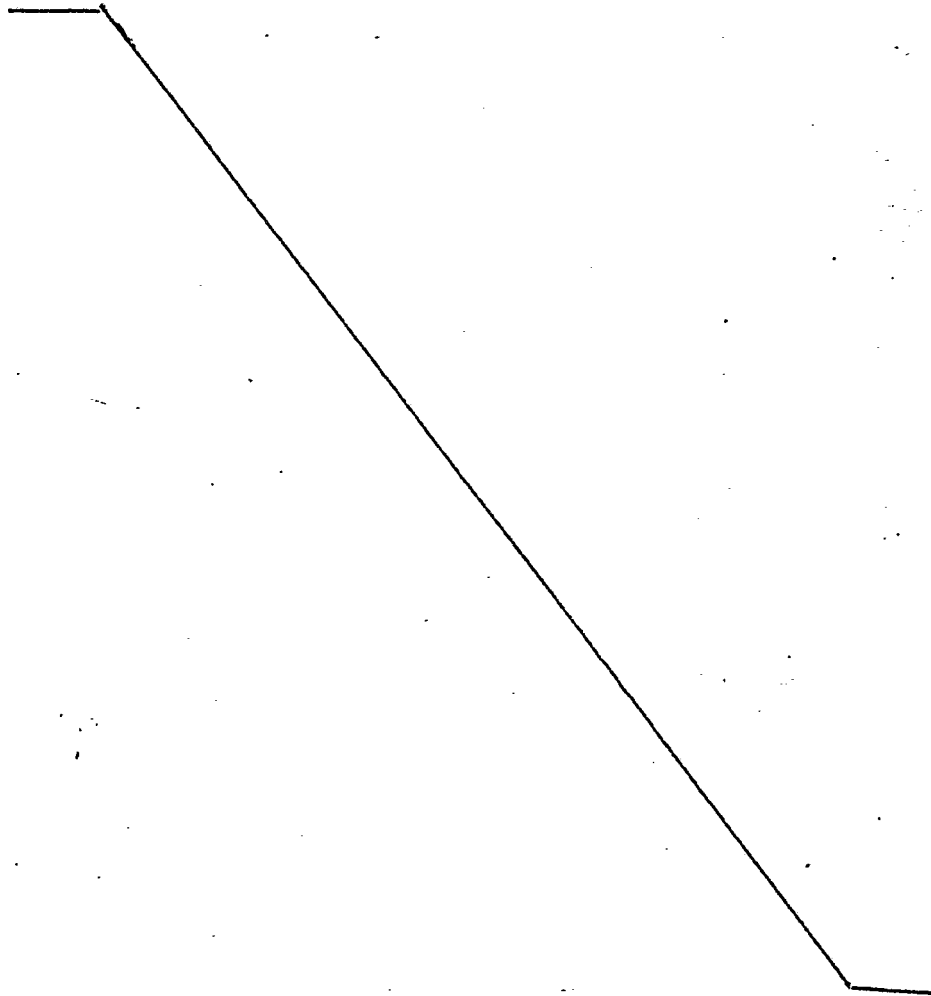


TABLA XII

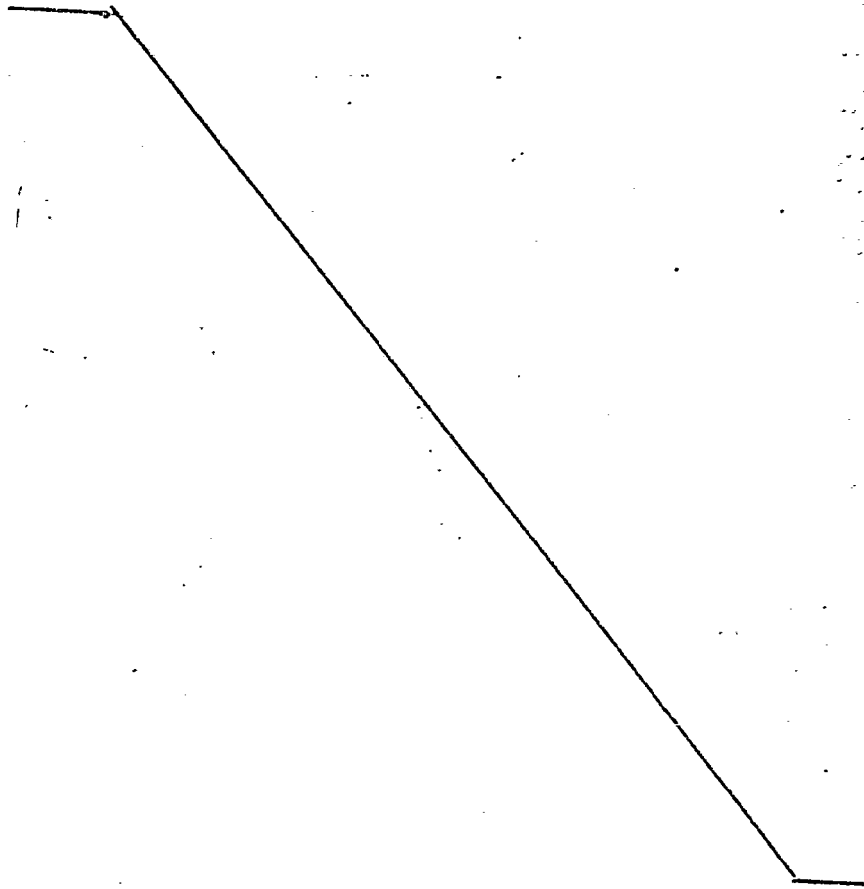
Copolímeros de injerto de poliisopreno Cariflex IR305 con poliestireno  
de Mn 12700

	20	25	30	35	40	45	50	55
Contenido de poliestireno (% p/p)	144	145	144	142	140	144	141	140
Temperatura final de la mezcla (°C)	61	60	59	60	57	60	60	61
Eficacia de injerto (%)	0,11	0,21	0,58	1,40	2,16	3,64	5,91	-
M100 (MPa)	0,16	0,62	1,42	2,79	3,44	4,78	6,08	-
M300 (MPa)	0,23	1,18	2,72	4,66	5,53	7,43	-	-
Resistencia a la trac- ción (MPa)	0,23	2,66	4,26	5,74	6,50	8,09	8,88	8,30
Alargamiento a la rotu- ra (%)	544	863	747	628	610	547	509	< 100

EJEMPLO 16

Como en el Ejemplo 6, usando poliisopreno sintético Cariflex IR305 en vez de caucho natural. Estas preparaciones se resumen en la Tabla XIII.

5

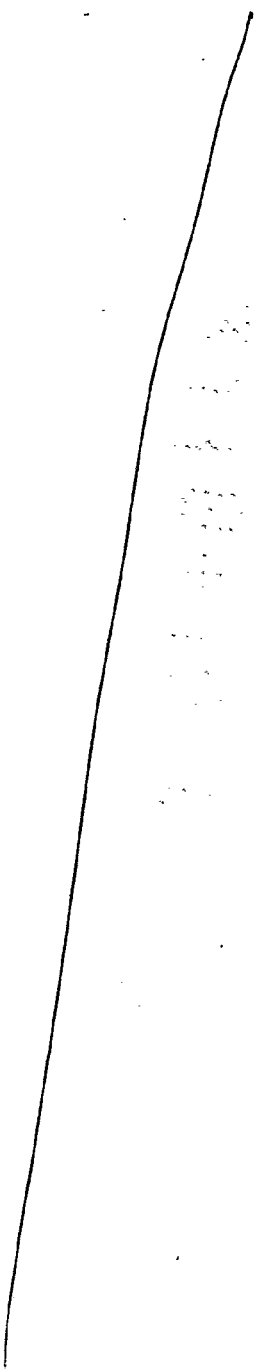


21088

TABLA XIII

Copolímeros de injerto de poliisopreno Cariflex IR305 con poliestireno de Mn 17700

Contenido de poliestireno (% p/p)	20	25	30	35	40	45	50	55
Temperatura final de la mezcla (°C)	157	154	160	163	162	165	164	162
Eficacia de injerto (%)	68	67	64	66	62	62	53	54
M100 (MPa)	<0,2	0,26	0,65	1,64	2,72	3,85	6,31	-
M300 (MPa)	<0,2	-	-	-	-	-	-	-
M500 (MPa)	<0,2	-	-	-	-	-	-	-
Resistencia a la tracción (MPa)	0,22	1,04	1,81	3,56	4,46	5,41	7,80	8,22
Alargamiento a la rotura (%)	40,5	303	288	233	183	192	200	98



EJEMPLO 17

Como en el Ejemplo 14, usando poliisopreno sintético Natsyn 2200. El contenido de poliestireno en la mezcla era 40% en peso. La temperatura final de la mezcla era 157°C, y la eficacia de injerto fué 41%. El ensayo de tracción dió M100, 2,3 MPa; M300, 6,2 MPa; M500, 14,0 MPa; resistencia a la tracción, 15,3 MPa; con 529% de alargamiento a la rotura.

10

EJEMPLO 18

Como en el Ejemplo 2, usando polibutadieno Intene 55NF en vez de caucho natural. Las preparaciones se resumen en la Tabla XIV.

15

TABLA XIV

Copolímeros de injerto de polibutadieno Intene 55NF con poliestireno de Mn 5450

Contenido de poliestireno (% p/p)	20	30	40	50
Temperatura final de la mezcla (°C)	147	146	146	140
Eficacia de injerto (%)	74	76	71	63
M100 (MPa)	0,17	1,29	3,35	5,55
M300 (MPa)	1,24	2,59	5,79	7,90
M500 (MPa)	1,75	3,53	7,63	10,7
Resistencia a la tracción (MPa)	2,36	5,91	10,8	15,0
Alargamiento a la rotura (%)	845	1122	817	747

30

EJEMPLO 19

Como en el Ejemplo 18, usando poliestireno de  $\bar{M}_n$  8500 que tenía 75% de las cadenas polímeras terminado en grupos finales azodicarboxilato. Las preparaciones se resumen en la Tabla XV.

TABLA XV

Copolímeros de injerto de polibutadieno Intene 55NF con poliestireno de  $\bar{M}_n$  8500

10	Contenido de poliestireno (% p/p)	20	30	40
	Temperatura final de la mezcla (°C)	152	147	148
	Eficacia de injerto (%)	66	56	52
	M100 (MPa)	1,07	1,70	3,38
15	M300 (MPa)	2,36	3,42	5,46
	M500 (MPa)	-	-	7,16
	Resistencia a la tracción (MPa)	2,30	4,14	7,56
	Alargamiento a la rotura (%)	315	486	579

20

EJEMPLO 20

Como en el Ejemplo 19, usando cis-polibutadieno Europrene. El contenido de poliestireno en la mezcla era 40% en peso. El mezclador se calentó inicialmente a 110°C, y la mezcla se continuó durante 15 min a 150 r.p.m. La temperatura final de la mezcla era 149°C, y la eficacia de injerto era 41%. El ensayo de tracción dió M100, 1,89 MPa; M300, 3,5 MPa; resistencia a la tracción, 3,9 MPa, con 369% de alargamiento de rotura.

30

EJEMPLO 21

Como en el Ejemplo 19, usando copolímero de estireno-butadieno Intol 1500, en vez de polibutadieno Intene 55NF. Las preparaciones se resumen en la Tabla XVI.

5

TABLA XVI

Copolímeros de injerto de copolímero de estireno-butadieno  
Intol 1500 y poliestireno de  $\bar{M}_n$  8500

	20	25	30	35	40	45
10	Contenido de poliestireno (% p/p)					
	Temperatura de la mezcla final (°C)	146	147	142	140	135
	Eficacia de injerto (%)	61	64	64	60	65
15	M100 (MPa)	1,02	1,74	2,73	3,60	4,68
	M300 (MPa)	2,55	4,03	5,22	6,02	7,18
	M500 (MPa)	3,34	5,10	6,62	8,11	10,4
	Resistencia a la tracción (MPa)	3,85	6,69	8,60	11,5	15,2
20	Alargamiento a la rotura (%)	929	900	742	761	696

EJEMPLO 22

Como en el Ejemplo 1, usando copolímero de acrilonitrilo-butadieno Breon 1041 en vez de caucho natural. El contenido de poliestireno en la mezcla era 40% en peso. El tiempo de mezcla se extendió a 20 min. La temperatura final de la mezcla era 160°C, y la eficacia de injerto era 66%. El ensayo de tracción dió M100, 7,8 MPa; M300,

30

21088

10,0 MPa; resistencia a la tracción 13,1 MPa; con 444% de alargamiento a la rotura.

#### EJEMPLO 23

5                    Como en el Ejemplo 1, usando policloropreno Neoprene AD20 en vez de caucho natural. El contenido de poliestireno en la mezcla era 40% en peso. El tiempo de mezcla se extendió a 15 min. La temperatura final de la mezcla era 128°C, y la eficacia de injerto era 45%. El ensayo de tracción dió M100, 0,87 MPa; M300, 2,18 MPa; M500, 10                    3,66 MPa; resistencia a la tracción, 6,54 MPa; con 800% de alargamiento a la rotura.

#### EJEMPLO 24

15                    Se mezcló poliisopreno sintético Cariflex IR305 con poliestireno de  $\bar{M}_n$  8200 que no tenía grupo final azodicarboxilato terminal, bajo las condiciones descritas para el Ejemplo 1. El contenido de poliestireno en la mezcla era 40% en peso. El producto era opaco, y una hoja moldeada por compresión tenía una resistencia a la tracción de 20                    < 0,5 MPa. Este ejemplo demuestra que una simple mezcla de poliestireno y caucho es un material muy débil, aunque la mezcla se prepare bajo condiciones de alta cizalla.

#### EJEMPLO 25

25                    Se mezcló poliisopreno sintético Cariflex IR305 con poliestireno de  $\bar{M}_n$  8200, que tenía 72% de las cadenas polímeras terminado en grupos funcionales azodicarboxilato, en un molino de dos rodillos a 50°C. El contenido de poliestireno en la mezcla era 40% en peso. Una muestra de 30                    de

la mezcla se comprimió a 150°C para dar una hoja de 0,5 mm de espesor, y se mantuvo a 150°C durante 15 min. La hoja final era opaca, y tenía una resistencia a la tracción de  $< 0,5$  MPa. Este ejemplo demuestra que el calentamiento estático de una mezcla preparada bajo condiciones de baja cizalla no es suficiente para conseguir el injerto y desarrollar resistencia en el material.

#### EJEMPLO 26

Se preparó una serie de mezclas como en el Ejemplo 13, con tiempos de mezcla de 4, 6, 8 y 10 min. El contenido de poliestireno en las mezclas era 40% en peso. Muestras de las mezclas se analizaron para determinar la eficacia de injerto, por cromatografía de permeación de gel, y luego se prepararon hojas por moldeo por compresión, como se describe en el Ejemplo 1. Muestras de las hojas moldeadas se analizaron para determinar la eficacia de injerto, y las hojas se ensayaron para determinar el módulo y la resistencia a la tracción bajo condiciones normales. Los resultados se resumen en la Tabla XVII. Este ejemplo demuestra que, siempre que la reacción de injerto se inicie y se deje transcurrir en alguna magnitud bajo condiciones de alta cizalla, el resto de la reacción se puede completar por una etapa subsiguiente de manipulación a alta temperatura, p.ej. por moldeo por compresión.

TABLA XVII

Copolímeros de injerto de poliisopreno Cariflex IR305 y  
poliestireno de Mn 8200

	Tiempo de mezcla (min)	4	6	8	10
5	Temperatura final de la mezcla (°C)	133	136	136	143
	Eficacia de injerto de la mezcla (%)	39	70	77	76
10	Eficacia de injerto en hoja moldeada (%)	72	75	77	76
	M100 (MPa)	3,71	3,11	2,97	2,39
	M300 (MPa)	8,48	6,55	5,84	4,41
	M500 (MPa)	13,9	12,8	11,3	8,40
15	Resistencia a la tracción (MPa)	15,1	18,9	17,4	14,5
	Alargamiento a la rotura (%)	562	660	678	717

20

EJEMPLO 27

Se preparó una serie de muestras como en el  
Ejemplo 13, a velocidades de mezcla de 75, 105 y 150 r.p.m.  
El contenido de poliestireno en las mezclas era 40% en pe-  
so. Muestras de las mezclas se analizaron para determinar  
la eficacia de injerto por cromatografía de permeación  
de gel, y luego se prepararon hojas por moldeo por compre-  
sión, como se describe en el Ejemplo 1. Muestras de las  
hojas moldeadas se analizaron para determinar la eficacia  
de injerto, y las hojas se sometieron a ensayo de módulo  
y resistencia a la tracción, bajo las condiciones norma-

30

21088

les. Los resultados se resumen en la Tabla XVIII. Este ejemplo demuestra que una disminución de la severidad de mezcla tiene como resultado una disminución de la eficacia de injerto para un tiempo de mezcla dado, pero, siempre que se haya iniciado algún grado de injerto, la reacción de injerto puede transcurrir más durante subsiguiente manipulación a alta temperatura, p.ej. durante moldeo por compresión.

10

TABLA XVIII

Copolímeros de injerto de poliisopreno Cariflex IR-305 y poliestireno de  $\bar{M}_n$  8200

15

Velocidad de mezcla (r.p.m.)	75	105	150
Temperatura final de la mezcla (°C)	120	133	143
Eficacia de injerto de la mezcla (%)	39	70	76
Eficacia de injerto en hoja moldeada (%)	68	78	76
M100 (MPa)	3,39	2,54	2,39
M300 (MPa)	8,03	5,12	4,41
M500 (MPa)	12,4	10,1	8,40
Resistencia a la tracción (MPa)	12,6	15,7	14,5
Alargamiento a la rotura (%)	490	722	717

25

21088

## REIVINDICACIONES

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:

5  
10  
15  
20  
25  
30

1ª.- Un método de preparar un copolímero de injerto, el cual método comprende proporcionar una mezcla de reacción de un caucho etilénicamente insaturado, natural o sintético, en estado sólido, con un prepolímero que tiene un grupo final reactivo para los grupos etilénicamente insaturados del caucho, y mantener la mezcla a una temperatura elevada, al menos igual a la temperatura de transición vítrea del prepolímero pero por debajo de la temperatura de descomposición del caucho, con mezcla íntima de los reaccionantes, con lo que las moléculas de prepolímero reaccionan con y quedan unidas al esqueleto de la molécula de caucho.

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el grupo final del prepolímero es un grupo azodicarboxilato.

3ª.- Método según la reivindicación 1ª o reivindicación 2ª, caracterizado porque el prepolímero es un poli(monómero vinilaromático).

4ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el caucho es caucho natural.

5ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el caucho se elige entre copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de

acrilonitrilo-butadieno, poliisopreno, polibutadieno y policloropreno.

5 6ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el prepolímero es poliestireno que tiene un peso molecular número medio de 3.000 a 15.000, y una temperatura de transición vítrea de 70 a 95°C.

10 7ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la mezcla de reacción contiene de 40 a 90% en peso del caucho y, correspondientemente, de 60 a 10% en peso de los prepolímeros, basado en el peso de los dos reaccionantes.

15 8ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque los reaccionantes se mezclan íntimamente en un mezclador interno.

9ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, donde la mezcla íntima se continúa durante al menos 60% de la reacción.

20 10ª.- Un método de preparar un copolímero de injerto.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y una hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 31.AGO.1978

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder

21088/GM.