

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	472566		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			16 AGOSTO 1978		

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

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		825.175	17 Agosto 1977		EE.UU. de Norteamérica

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			629F		

54	TITULO DE LA INVENCION
	" METODO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES ELASTOMERAS TERMO PLASTICAS DESTINADAS AL MOLDEO DE ARTICULOS A PRESION REDUCIDA "

71	SOLICITANTE (S)
	PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

72	INVENTOR (ES)
	Sres. Roy William Siedenstrang y William Henry Cornell.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	MODESTO POLO SANZ - Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

La invención se refiere a composiciones de moldeo termoplásticas y a objetos moldeados con composiciones de moldeo termoplásticas.

En el pasado, se ha utilizado la energía de las micro-ondas en técnicas de vulcanización para elevar la temperatura de las composiciones vulcanizables conteniendo compuestos polares hasta un valor al cual la vulcanización puede ser acelerada por medios convencionales. Se ha descubierto ahora que la energía de las micro-ondas puede ser empleada para elevar la temperatura de composiciones de resinas polímeras que contienen compuestos polares, encima del punto de ablandamiento para permitir el moldeo con presión reducida. Sin embargo, un cierto número de componentes polares y de polímeros que son útiles para facilitar el comienzo de la vulcanización utilizando la energía de micro-ondas no son aprovechables para realizar el ablandamiento de las composiciones plásticas. Las temperaturas obtenidas dentro de los ciclos de trabajo prácticos no son suficientemente elevadas para superar la deficiencia de fluidez producida por la adición de polímeros polares sólidos no termoplásticos, tales como los cauchos halogenados, cauchos nitrilo, y/o agentes de relleno tales como el negro de carbono. Se observará igualmente que las resinas fuertemente cargadas no reaccionan bien a la energía de las micro-ondas y, por tanto, los materiales a base de elastómero termoplástico con elevado contenido de agente de relleno presentan una menor fluidez en estado de fusión debido al menor porcentaje de polímero contenido en la composición total. La compatibilidad limitada con los elastómeros termoplásticos contribuye también a una falta

de eficacia de algunos ingredientes que han demostrado ser útiles para facilitar la vulcanización, pero que no son útiles para facilitar el ablandamiento de las composiciones termoplásticas. Principalmente, se ha comprobado que los compuestos polares útiles en las composiciones termoplásticas empleadas para moldeo bajo presión reducida deben ser elegidos de manera selectiva.

Por consiguiente, la presente invención tiene por objeto:

10 a) Realizar composiciones de materia que pueda ser moldeada a presiones inferiores a 14 kg/cm^2 (200 libras/pulg²) aproximadamente.

15 b) Más particularmente, realizar composiciones termoplásticas para moldeo que contienen compuestos polares, que pueden moldearse a presiones bajas.

c) Proveer un método para moldear composiciones termoplásticas conteniendo compuestos polares. Y más particularmente proveer un método para moldear composiciones termoplásticas utilizando energía a frecuencia de microondas en el proceso de moldeo.

20 d) Obtener objetos moldeados hechos con composiciones de moldeo termoplásticas que contienen compuestos polares.

25 Según la descripción que se hará seguidamente, se realizan composiciones que incluyen una mayor cantidad de elastómero termoplástico y cantidades menores de polímeros resinosos sólidos conjuntamente con uno o varios compuestos polares específicos de tal manera que las composiciones resultantes puedan ser precalentadas fácilmente, 30 sometiénola a la acción de energía a frecuencia de micro-

ondas hasta obtener una consistencia moldeable que permita su moldeo a una presión de 14 kg/cm² o menos (200 libras/pulg²).

En un modo de realización de la invención, se proporciona un método para moldear artículos en el cual los sólidos de la composición de moldeo descrita más arriba se introducen y se encierran en un molde, aplicando energía bajo la forma de micro-ondas a la composición durante un tiempo suficiente para que ésta tome una consistencia que permita su moldeo. A continuación, se aplica la presión de moldeo, de hasta aproximadamente 14 kg/cm² (200 libras/pulg²) a la composición de moldeo durante un tiempo suficiente para obtener un artículo moldeado, después de lo cual se enfría el moldeo y se retira del molde el artículo moldeado enfriado.

En otro modo de realización de la invención se obtienen artículos moldeados que se fabrican a partir de una composición moldeada del tipo descrito más arriba y/o que se obtienen por el método de moldeo descrito más arriba.

La invención descrita aquí puede definirse de la siguiente manera: unas composiciones que incluyen una cantidad mayor de elastómero termoplástico, por ejemplo un copolímero en bloque radial de butadieno-estireno y menores cantidades de polímeros resinosos sólidos, estabilizadores, agentes de relleno, plastificantes, y uno o varios compuestos polares, forman la base de la presente invención. Las composiciones resultantes son particularmente adaptables para el precalentamiento mediante aplicación de energía a frecuencia de microondas,

después de lo cual pueden moldearse bajo presión baja para obtener varios artículos útiles, por ejemplo, material en forma de hojas, suelas de zapato, esteras y correas de reloj.

5 Los elastómeros termoplásticos útiles para llevar a la práctica la presente invención son normalmente copolímeros sólidos en telebloques lineales y radiales que presentan de manera característica una elevada resistencia a la tracción y un fuerte alargamiento en su estado
10 natural, es decir en su estado no vulcanizado. Los copolímeros se describen más detalladamente en las patentes de los Estados Unidos números 3.823.109; 3.826.776 y 3.959.545. Los copolímeros particularmente adecuados son los que se derivan del butadieno y del estireno, en los
15 cuales la relación entre butadieno y estireno puede variar entre aproximadamente 85/15 y 45/55 partes en peso y el caucho contiene aproximadamente 10 a 55% en peso de estireno incorporado bajo la forma de bloques de poliestireno terminales.

20 La cantidad de elastómero termoplástico utilizada en las composiciones constituye de 30 a 100% del peso de los polímeros totales empleados para preparar las composiciones.

25 Los otros polímeros utilizados para formar las composiciones, que representan de 0 a 70% del peso total de polímeros utilizados, son generalmente polímeros resinosos sólidos de compuesto aromático vinil-sustituído, por ejemplo estireno, alfa-metilestireno, etc., solo, o copolimerizado con un monómero tal como el acrilonitrilo o
30 un dieno conjugado tal como el butadieno. Estos homopolí-

meros y copolímeros tienen generalmente densidades incluidas en la gama de 1,04 a 1,10 g/cm³ aproximadamente (ASTM D 792), una resistencia a la tracción incluida entre 34,5 y 82,7 MPa (5.000 y 12.000 libras/pulg²), ASTM D 638, y una dureza Shore A incluida entre 35 y 95 aproximadamente (ASTM D 2240) a 23°C aproximadamente.

Los compuestos polares (agente de polarización) utilizados en las composiciones según la invención, son normalmente de naturaleza líquida o sólida y se eligen entre los glicoles de alquilenos sencillos y polímeros y sus mono- y dialquil éteres, etanolaminas, e isopropanolaminas y sus derivados hidrocarbilo-sustituídos, y mezclas de los mismos. Unos compuestos que pueden mencionarse a título de ejemplo incluyen etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tiodietilenglicol, etc., glicoles de polietileno que tienen pesos moleculares medios incluidos entre aproximadamente 200 y 6.000; glicoles de propileno que tienen un peso molecular medio incluido entre 400 y 2.000 aproximadamente; glicoles mixtos de poli(etileno)-poli(propileno) que tienen un peso molecular medio de hasta 6.000 aproximadamente, y que contienen de 30 a 90% en peso de óxido de etileno; los monometil, monoetil y monobutil éteres de etilenglicol, propilenglicol y dietilenglicol; los monometil y monoetil éteres del trietilenglicol; los dimetil y dietil éteres del dietilenglicol, del dipropilenglicol y del trimetilenglicol; las alcanolaminas y las alcanolaminas sustituidas basadas en etanol e isopropanol, tales como las mono-, di- y trietanolaminas, las mono-, di-

- y triisopropilaminas, las metiletanolamina, la dibutile
tanolamina, la fenildietanolamina, la di(2-etilhexil)eta
nolamina, la dimetilisopropanolamina, la dibutilisopropa
nolamina, etc; y mezclas de los mismos. Otros compuestos
5 polares, tales como los polímeros líquidos de acriloni
trilo/butadieno, mezclas de polímeros de acrilonitrilo/
butadieno con homopolímeros de polivinilcloruro y copo
límeros de estireno/acrilonitrilo son eficaces. Pueden
utilizarse mezclas de los compuestos polares. Los com-
10 puestos actualmente preferidos incluyen el dietilenglicol
y la trietanolamina, así como mezclas de los mismos.

Los agentes de polarización elegidos entre cau-
chos nitrilo sólidos, polímeros de policloropreno y negro
de carbono no son adecuados para ser utilizados en las
15 aplicaciones previstas en la presente invención, porque
las composiciones que contienen estos agentes no fluyen
fácilmente bajo las bajas presiones de moldeo utilizadas
en el procedimiento según la invención.

Se incluye en las composiciones de la presente
20 invención una cantidad suficiente de agente de polariza-
ción para asegurar que se calentarán rápidamente hasta el
punto de ablandamiento cuando están situadas en un campo
de micro-ondas. De manera general, la cantidad de agentes
de polarización está incluida entre 0,5 y 20 partes en
25 peso por 100 partes en peso de elastómero termoplástico y,
de manera mps preferida entre 0,75 y 10 partes en peso
aproximadamente, por motivos de economía, al mismo tiempo
que para obtener una respuesta adecuada a las micro-ondas.
Los tiempos de calentamiento utilizados se eligen de modo
30 que se obtenga un rápido ablandamiento de las composiciones

hasta una consistencia moldeable sin efectos perjudiciales originados por un recalentamiento localizado. Generalmente, los tiempos de calentamiento utilizados pueden variar entre 4 segundos y 4 minutos aproximadamente. Desde el punto de vista comercial, sin embargo, se utilizan tiempos de calentamiento incluidos entre 4 y 55 segundos aproximadamente, para obtener velocidades de producción favorables, y esta gama es la preferida.

Otros componentes utilizados en la preparación de acuerdo con la presente invención incluyen odorantes, colorantes y agentes de relleno, por ejemplo sílice, arcilla, silicatos, Wollastonite, carbonato de calcio, esferas de vidrio y fibras. Los agentes de plastificación compatibles con el elastómero termoplástico y otros polímeros resinosos pueden utilizarse, si se desea. Un ejemplo de estos agentes de plastificación incluyen aceites de petróleo nafténicos, por ejemplo ASTM tipo 104A, ésteres del ácido adípico, ácido ftálico, etc. Los auxiliares de tratamiento incluyen estearatos metálicos, por ejemplo estearato de calcio, estearato de cinc, siliconas y ceras naturales y sintéticas. Es posible añadir antioxidantes y estabilizadores de UV según se desea, bajo la forma de materiales adecuados disponibles en el comercio. A título de ejemplo de éstos pueden mencionarse los ésteres tiodipropiónicos, por ejemplo el dilauril-tiodipropionato, los anti-oxidantes fenólicos frenados, por ejemplo el 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, el octadecil β -(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) γ propionato, el tiodietilen-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxi)hidrocinamato, y estabilizadores de UV, tales como la 2(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazola,

la 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona, y el [2,2'-tiobis(4-t-octil-fenolato)]7-n-butilamina-níquel (II). Generalmente, las cantidades de los varios componentes indicadas en partes en peso por 100 partes en peso de elastómero termoplástico (php) serán las siguientes: agente de relleno, 10 a 150 php; agente de plastificación 20 a 50 php; anti-oxidante 0,1 a 1 php, y estabilizador de UV, 0,1 a 3 php.

Los moldes utilizados para dar la forma deseada a las composiciones según la invención se construyen generalmente con materiales de resistencia relativamente reducida y de bajo precio, incluyendo caucho de silicona, caucho de polisulfuro, poliuretano, yeso y aluminio fundido. La naturaleza del molde depende del proceso de moldeo utilizado. Si la composición según la invención se sitúa en el molde y se precalienta el conjunto utilizando energía de micro-ondas, es preferible que el molde empleado sea de un material tal como caucho de silicona que presenta un factor de pérdida dieléctrica más bajo que la composición según la invención. Está incluido en el alcance de la invención el precalentar la composición en un recipiente que presenta reducidas pérdidas dieléctricas, por ejemplo un recipiente de vidrio o de cerámica, y transferirla a un molde construido con metal o materiales parecidos, donde se efectuará la operación de formación propiamente dicha. En general, la composición se sitúa en un molde de caucho de silicona, se cubre la parte superior del molde con una hoja de silicona o un papel separable, por ejemplo un papel o material parecido cubierto con un agente de separación tal como silicona, y el conjunto se sitúa entre las placas de un campo eléctrico a frecuencia elevada que forma parte

de los materiales de moldeo disponibles en el comercio.
Se hace bajar la placa superior para que entre en contac-
to con el papel separable que cubre el molde y se precalen-
ta la composición aplicando la energía de micro-ondas
5 durante el tiempo deseado. Después del precalentamiento,
se utiliza una presión suficiente para moldear por com-
presión la composición, por ejemplo una presión de 68,9
a 1.380 kPa (10 a 200 libras pulg²) durante un tiempo in-
cluido generalmente entre 0,1 y 10 veces el tiempo de
10 precalentamiento. Se suprime la presión, se sitúa prefe-
rentemente el conjunto en una zona separada para enfriar
el molde y su contenido, después de lo cual se extrae el
artículo moldeado. Es posible emplear una mesa giratoria
o aparato parecido conteniendo una pluralidad de moldes
15 para realizar artículos moldeados con un ritmo de pro-
ducción interesante. La separación de las zonas de calen-
tamiento y de refrigeración acelera la fabricación y re-
duce el consumo de energía y agua.

E J E M P L O 1

20 Se preparó una serie de composiciones conteniendo
uno o varios agentes de polarización mezclando los compo-
nentes en un mezclador Banbury durante 6 minutos a una
temperatura de aproximadamente 138°C (280°F). A su salida
del mezclador, cada composición tenía una temperatura de
25 aproximadamente 121°C (250°F) y se transformó en pastillas.
Las composiciones básicas utilizadas que se indican en la
Tabla 1A se refieren a partes en peso.

30

TABLA 1A

		Composición A	Composición B
	Operación nº	1-6	7-9
	Elastómero termoplástico ^(a)	100	100
5	Poli (alfa-metilestireno) ^(b)	25	0
	Poliestireno cristalino ^(c)	15	50
	Aceite diluyente nafténico ^(d)	40	40
	Carbonato de calcio	0	25
	Sílice ^(e)	20	25
10	Estabilizador (f)	0,5	0,5
	Estabilizador de UV ^(g)	0,3	0
	Estearato de cinc	0,3	0,3
	TiO ₂	0	3
	Agente de polarización	Véase Tabla 2	

15 Notas:

- a) Phillips Petroleum Co., Bartlesville, OK; copolímero en telebloque radial de butadieno/estireno (52/48), peso molecular 300.000, diluido con 60 partes en peso de aceite nafténico; dureza Shore A de 57.
- 20 b) Amoco Chemical Corp., St. Paul Minn., homopolímero lineal, Amoco^R 18-210, punto de ablandamiento de 99°C (210°F), ASTM D 36.
- c) Cosden Oil & Chemical Co., Big Spring, TX, Cosden^R 500 Special.
- 25 d) Exxon Co., Houston, TX; Flexon^R 766, ASTM tipo 104A.
- e) FPG Industries, Inc. Pittsburgh, PA; Hi Sil^R 233, sílice hidratada precipitada, densidad específica 2,0, tamaño final de partículas 0,022 micrones (2,2 x 10⁻⁵ mm).
- f) Argus Chemical Corp., Brooklyn, NY, Mark^R 1589 B.
- 30 g) Ciba-Geigy Industrial Chemicals, Ardsley, NY, 2(2'-hidro

xi-5'-metilfenil)benzotriazola (Tinuvin^R P).

Cada composición transformada en pastillas se utilizó para llenar un molde para fabricación de suela, de dos cavidades, hecho de caucho de silicona de 7,9 mm de espesor (5/16pulg) mantenido a una temperatura de 25°C (77°F), aproximadamente. La profundidad media de la cavidad era aproximadamente de 7,9 mm (5/16pulg). Después de situar una hoja de papel de separación encima del molde, se colocó el conjunto en una máquina de moldeo comercial utilizando energía de micro-ondas como medio de calefacción, se bajó la placa superior de moldeo de modo que entre en contacto con el papel de separación cubriendo el molde bajo una presión de aproximadamente 276kPa (40 libras/pulg²) y la unidad de micro-ondas se energizó para precalentar la composición durante el tiempo previsto. Se desconectó el campo de micro-ondas, se aumentó de nuevo la presión aplicada al molde hasta aproximadamente 827 kPa (120 libras/pulg²) manteniendo el molde a esta presión durante 45 segundos. Después de suprimir la presión, se transportó el conjunto de molde hasta una prensa de enfriamiento a través de la cual se hizo circular agua a una temperatura de aproximadamente 10°C (50°F) y se enfrió el conjunto durante 2 minutos por contacto con los platos de la prensa. El producto moldeado se separó del molde a una temperatura de aproximadamente 49°C (120°F).

Los tiempos de precalentamiento utilizados, así como los resultados obtenidos se indican en la Tabla 1B.

30

80

25

20

15

10

5

1

TABLA 1B

Agente de Polarización

Operación número	Composición	Tipo	Partes en peso	Tiempo de pre-calentamiento (seg.) (i)	Resultados (j)
1	A	TEA (a)	4	60	bueno
2	A	TEA/DEG (b)	3/3	25	excelente (c)
3	A	SR 350 (d)	2	60	fluidez muy reducida
4	A	Santolite MHP (e)	5	60	bueno
5	A	Neopreno W (f)	10	60	fluidez muy reducida
6	A	Hycar 1312 (g)	10	60	bueno a excelente
7	B	TEA/DEG	3/3	60	bueno
8	B	Paracril OZO (h)	20	25	excelente (c)
9	B	SR 350	3	60	bastante bueno

Notas:

- (a) trietanolamina.
- (b) dietilenglicol.
- (c) fluidez muy pequeña producida con 15 segundos de precalentamiento.
- (d) Sartomer Industries Inc., Essington, PA; sólido incluyendo trimetacrilato de trimetilopropano; densidad específica 1,06.
- (e) Monsanto Co., St. Louis, MO, resina incluyendo toluenesulfonamidaformaldehído.
- (f) E.I. duPont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., policrolopreneo con una densidad específica de 1,23.
- (g) B. F. Goodrich Chemical Co., Cleveland, OH; caucho de butadieno/acrilonitrilo, aproximadamente 31% en peso de acrilonitrilo, densidad específica de 0,98.
- (h) Naugatuck Chemical Div., Uniroyal, Naugatuck, Conn., mezcla al 50/50 de caucho de butadieno/acrilonitrilo y polivinilcloruro, densidad específica 1,05.
- (i) se cambió el tiempo de precalentamiento de cada composición y se indica el último tiempo con el cual se obtuvieron resultados aceptables.
- (j) subjetivo, observación visual de la consistencia del producto.

El examen de los resultados presentados en la Tabla 1B indica que los agentes de polarización más eficaces son el TEA/DEG (operación 2), seguido por Paracril OZO (operación 8) e Hycar 1312 (operación 6). Estas operaciones indican que la mezcla de TEA/DEG es la más eficaz en función de la cantidad utilizada, ya que 6 partes en peso de la mezcla equivalen en rendimiento a 20 partes en

peso de Paracril OZO, necesitando ambas composiciones solamente 25 segundos de tiempo de precalentamiento. Se necesitan 10 partes en peso de Hycar 1312 para obtener buenos resultados, pero se necesitan 60 segundos para obtener propiedades de temperatura deseables de la composición. Los compuestos indicados en las operaciones 3, 4, 5 y 9 se juzgan inadecuadas, bien en razón de incompatibilidad con el elastómero termoplástico o porque presentan un rendimiento relativamente bajo para llevar las composiciones a un estado moldeable en comparación con el agente TEA/DEG utilizado en la operación 2. Los resultados relativamente mediocres que se indican en la operación 7, incluso utilizando una concentración favorable de TEA/DEG, sugieren que es preciso estudiar cuidadosamente los componentes que forman las composiciones para conseguir una fusión rápida de las composiciones en un campo de micro-ondas.

E J E M P L O 2

Se preparó una serie de composiciones en las cuales se usó polietilenglicol, solo o en combinación con TEA como agente de polarización, con una composición termoplástica elastómera conteniendo los componentes siguientes en partes en peso, como se indica en la Tabla 2A. Los componentes utilizados son los mismos que han sido descritos con relación al Ejemplo 1, salvo indicación contraria.

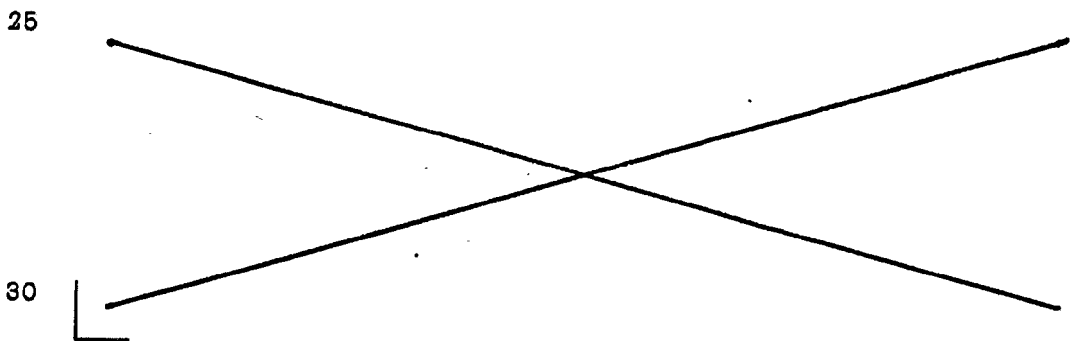


TABLA 2A

	Elastómero termoplástico	100
	Poli(alfa-metilestireno)	25
	Poliestireno cristalino	15
5	Aceite diluyente nafténico	40
	Sílice	20
	Estabilizador ^(a)	0,3
	Zimato de butilo ^(b)	0,5
	Agente de polarización	Véase Tabla 2B

10 Notas:

(a) Bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxi) hidrocínato de tiodietileno.

(b) Dibutilditiocarbamato de cinc.

15 Las composiciones se mezclaron como anteriormente y se moldearon generalmente de la misma manera indicada más arriba. Se moldearon en esta serie unas muestras de aproximadamente 15 x 15 cm (6 x 6 pulg) con un espesor de aproximadamente 0,25 cm (100 milésimas de pulg). El tiempo de precalentamiento de cada conjunto de molde fué de 12 segundos y cada composición de moldeo bajo una presión de 20 551 kPa (80 libras/pulg²) y se enfrió durante 20 segundos como se ha descrito más arriba.

25 Los agentes de polarización utilizados, las cantidades de cada uno de ellos que se emplearon, y los resultados obtenidos, se indican en la Tabla 2B.

30

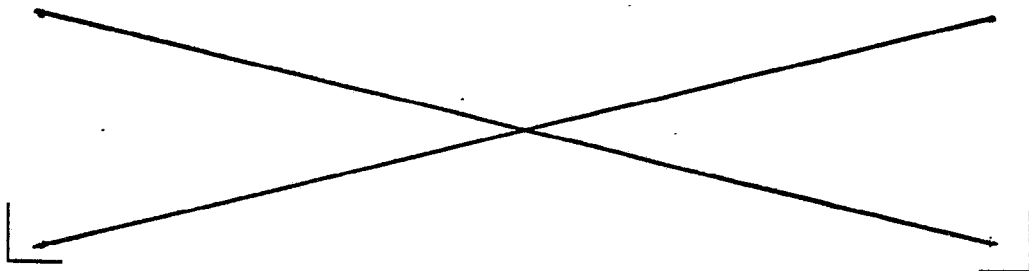


TABLA 2B

Agente de Polarización

Operación	Tipo	Partes en peso	Reactividad ^(a) /Fluidez	
5	1	TEA/DEG (control)	3/3	excelente/buena
	2	Carbowax 4000 ^(b) /TEA	3/3	excelente/buena
	3	Carbowax 6000 ^(c) /TEA	3/3	excelente/buena
	4	Carbowax 4000	3	ligera/ligera
	5	Carbowax 6000	3	nada/nada
10	6	Carbowax 6000	6	ligera/bastante buena

Notas:

(a) Medición visual, subjetiva de la eficacia de las microondas para calentar las composiciones conteniendo el agente de polarización.

15 (b) Polietilenglicol de la Unión Carbide Corp., New York, NY; peso molecular medio de 4.000.

(c) Como (b) salvo que con peso molecular medio de 6000.

Los buenos resultados obtenidos en las operaciones 1, 2 y 3 indican que un polietilenglicol es equivalente al dietilenglicol cuando se emplea en combinación con TEA en las composiciones de la presente invención. Los resultados mediocres obtenidos en las operaciones 4, 5 y 6 indican que el polietilenglicol por si mismo es un agente de polarización menos eficaz en la presente invención.

25

E J E M P L O 3

Se preparó una serie de combinaciones del tipo descrito más arriba mezclando un elastómero termoplástico generalmente con los mismos componentes utilizados en los primeros dos ejemplos. Sin embargo, se incluyó también un

30

polímero resinoso polar en las composiciones así como va-
 rias cantidades de TEA/DEG. Se prepararon muestras moldeadas a partir de cada composición, de la manera descrita en el Ejemplo 2, salvo que se utilizó un tiempo de precalentamiento variable. Las composiciones preparadas y los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 3A y 3B, salvo indicación contraria, los componentes, en partes en peso, son los mismos que los que han sido utilizados anteriormente.

10

TABLA 3A

Composiciones Utilizadas

Composición nº	A	B	C	D
Elastómero termoplástico	100	100	100	100
Resina polar termoplástica ^(a)	20,5	20,5	20,5	20,5
15 Poli(alfa-metilestireno)	17,5	17,5	17,5	17,5
Aceite diluyente nafténico	35	35	35	35
Sílice	20	20	20	20
Estearato de cinc	0,3	0,3	0,3	0,3
Estabilizador 1 ^(b)	0,2	0,2	0,2	0,2
20 Estabilizador 2 ^(c)	0,3	0,3	0,3	0,3
Estabilizador de UV ^(d)	0,3	0,3	0,3	0,3
TEA	0	0,5	1,0	3,0
DEG	0	0,5	1,0	3,0

Notas:

25

(a) Resina de estireno/acrilonitrilo de la Unión Carbide Corp., New York, NY, RMD 4520.

(b) Descrito en Tabla 2A.

(c) Dilauriltiodipropionato.

(d) Tinuvin P, descrito en Tabla 1A.

30

TABLA 3B

Resultados Obtenidos

	Composición	A	B	C	D
	Tiempo de moldeo, seg.	35	25	20	8
5	Módulo de 300%				
	lib/pulg ²	390	390	370	370
	MPa	2,69	2,69	2,55	2,55
	Resistencia tracción				
	lib/pulg ²	680	700	680	670
10	MPa	4,69	4,83	4,69	4,62
	Alargamiento, %	600	610	590	600
	Dureza Shore A	69	69	72	73

Los resultados indican que los compuestos preparados de acuerdo con la presente invención pueden moldearse fácilmente después de tiempos de precalentamiento variables entre 8 y 35 segundos en un campo de micro-ondas. Añadiendo de 0,5 a 3,0 partes en peso de TEA y de DEG, respectivamente, el tiempo de precalentamiento se reduce desde 35 segundos sin la combinación de agente de polarización hasta 8 segundos con 6 partes en peso de la combinación. Por tanto, se obtienen excelentes resultados utilizando una resina polar en las composiciones y en particular en combinación con el agente de polarización preferido.

E J E M P L O 4

Una composición se preparó, moldeó y valoró de acuerdo con el procedimiento utilizado en el Ejemplo 3. Sin embargo, en este ejemplo se utilizó, en lugar del elastómero termoplástico empleado anteriormente, un elastómero termoplástico consistiendo en un copolímero en telebloques radiales de butadieno/estireno (70/30) con un peso molecular

de 300.000 y una dureza Shore A de 84 no conteniendo aceite diluyente. La composición utilizada era idéntica a la composición A, Tabla 1A, salvo que se empleo el elastómero termoplástico descrito más arriba. Se utilizó un tiempo de precalentamiento de moldeo de 20 segundos.

Las propiedades físicas de las muestras moldeadas son las que se indican en la Tabla 4.

TABLA 4

	Módulo de 300%	
10	libras/pulg ²	410
	MPa	2,83
	Resistencia a la tracción	
	libras/pulg ²	2.350
	MPa	16,2
15	Alargamiento, %	840
	Dureza Shore A	66

Los resultados indican que excelentes composiciones de moldeo pueden ser preparadas partiendo de elastómeros termoplásticos que consisten en copolímeros en telebloques de butadieno/estireno con diversos contenidos de estireno en bloque útil utilizando los componentes descritos en la presente invención. Cuando las composiciones se calientan por medio de energía de micro-ondas durante un período de tiempo inferior a 60 segundos, las composiciones se ablandan suficientemente para ser fácilmente moldeables bajo una presión de aproximadamente 14 kg/cm² o menos (200 libras/pulg²). Por tanto, pueden utilizarse moldes de baja resistencia y de coste reducido para el moldeo de las composiciones y la práctica de la invención da lugar a ciclos de trabajo muy cortos.

- [La forma, dimensiones y materiales podrán ser]
variables y, en general, cuanto sea accesorio o secunda-
rio, siempre que no altere, cambie o modifique la esen-
cialidad del objeto que se describe.

5 Los términos en que queda redactada esta Memo-
ria son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debién
darse tomar con carácter amplio y nunca en forma limita-
tiva.

10 La solicitante se reserva el derecho de obten-
ción de los oportunos Certificados de Adición complemen-
tarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo suce-
sivo pudiera aconsejar la práctica.

15

20

25

30 []

REIVINDICACIONES

1).- Método para la obtención de composiciones elastómeras termoplásticas destinadas al moldeo de artículos a presión reducida, caracterizado por comprender las fases operativas siguientes:

(a) disponerse un elastómero termoplástico, opcionalmente un polímero resinoso sólido, y uno o varios de los compuestos polares de glicoles de alquilenos polímeros, sus mono y dialquiléteres; etanolaminas, isopropanolaminas, y sus derivados hidrocarbilo-sustituídos; polímeros líquidos de acrilonitrilo/butadieno; mezclas de polímero de acrilonitrilo/butadieno con homopolímeros de cloruro de polivinilo y copolímeros de estireno/acrilonitrilo en un molde, encerrando estas composiciones en el molde;

(b) aplicar energía de micro-ondas a dicha composición durante un tiempo suficiente para obtener una consistencia que permita el moldeo de dicha composición de moldeo;

(c) aplicar una presión suficiente de hasta aproximadamente 14 kg/cm^2 ($200 \text{ libras/pulg}^2$) a dicha composición de moldeo durante un tiempo preciso para producir un artículo moldeado;

(d) enfriar dicho molde y el artículo moldeado; y

(e) desmoldear dicho artículo moldeado frío.

2).- Método para la obtención de composiciones elastómeras termoplásticas destinadas al moldeo de artículos a presión reducida, según la reivindicación 1), caracterizado porque la energía de micro-ondas se aplica durante un tiempo de 4 segundos a 4 minutos y porque se aplica una presión de moldeo de $0,7$ a 14 kg/cm^2 (10 a $200 \text{ libras/pulg}^2$) aproximadamente, durante un tiempo variable entre

0,1 y aproximadamente 10 veces el tiempo durante el cual se ha aplicado la energía de micro-ondas.

3).- Método para la obtención de composiciones elastómeras termoplásticas destinadas al moldeo de artículos a presión reducida, según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado porque dichas operaciones determinan la fabricación de los artículos moldeados.

4).- Método para la obtención de composiciones elastómeras termoplásticas destinadas al moldeo de artículos a presión reducida, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la preparación de la composición de moldeo se mezcla un elastómero termoplástico, opcionalmente un polímero resinoso sólido, y uno o varios de los compuestos polares constituidos por glicoles de alquilenos polímeros, sus mono y dialquiléteres; etanolaminas, isopropanolaminas, y sus derivados hidrocarbilsustituídos; polímeros líquidos de acrilonitrilo/butadieno; mezclas de polímero de acrilonitrilo/butadieno con homopolímeros de cloruro de polivinilo y copolímero de estireno/acrilonitrilo.

5).- "METODO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES ELASTOMERAS TERMOPLASTICAS DESTINADAS AL MOLDEO DE ARTICULOS A PRESION REDUCIDA".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria que consta de veintidos hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 16 de Agosto de 1978.

P. A.

Modesto P. A.
P. A.

