

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	174870	20	AI
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	7-Noviembre-1.978		

PATENTE DE INVENCION

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

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31) NUMERO				
	849.773		9-11-77		E. U. A.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	61	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08L		

64	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES ELASTOPLASTICAS"	

71	SOLICITANTE (S)
MONSANTO COMPANY	(43-51-1002A SP)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, Estados Unidos de América

72	INVENTOR (ES)
MICHAEL ALBERT PATH y SABET ABDOU-SABET	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	(P.-70.159)

1 Esta solicitud se refiere a un procedimiento para preparar composiciones elastómeras termoplásticas que comprenden mezclas de resina de poliolefina y caucho de olefina curado.

5 FUNDAMENTO DE LA INVENCION

 Se sabe que el curado del caucho de EPDM con agentes de curado fenólicos da buenas propiedades mecánicas pero, como ha sido predicho por Hoffman, como se mencionará después, el curado del caucho de EPDM con agentes de curado fenólicos no ha sido aceptada comercialmente.

 Se conocen composiciones elastómeras termoplásticas (elastoplásticas) que consisten de mezclas de resina de poliolefina y caucho de EPDM curado, que exhiben propiedades físicas superiores, incluyendo resistencia a la tracción mejorada, véase la patente belga 844.318 expedida el 20 de enero de 1977 y la solicitud de patente de E.U.A. Serie No. 679.812, presentada el 30 de abril de 1976. Las composiciones mejoradas anteriormente mencionadas son económicamente atractivas debido a que pueden extenderse con un aceite extendedor y negro de humo, aditivos que mejoran las propiedades, incluyendo la facilidad de elaboración y la resistencia al aceite, mientras que rebajan el costo. Sin embargo, son necesarias composiciones que exhiban mejor resistencia al aceite para satisfacer especificaciones de alta eficiencia cuando se encuentra exposición a disolventes orgánicos o aceite a temperatura elevada. Sorprendentemente, las mezclas de resina de poliolefina y caucho de EPDM curado con agentes de curado fenólicos, exhiben superiores propiedades incluyendo superior resistencia al aceite en comparación con las composiciones mezcladas que son idénticas, excepto porque el caucho de EPDM se cura con otros

agentes de curado.

RESUMEN DE LA INVENCION

De conformidad con esta invención, se ha encontrado que las composiciones elastoplásticas que comprenden una resina de poliolefina y caucho de EPDM en las que el caucho se cura con un agente de curado fenólico, son composiciones rígidas, fuertes, elastómeras, elaborables como termoplásticos y tienen propiedades mejoradas en comparación con mezclas de composición similar pero en las que el caucho se cura con agentes de curado de azufre o peróxido. Las composiciones de la invención exhiben resistencia al aceite y deformación permanente a la compresión mejoradas, y los artículos hechos de las mismas tienen superficies más lisas, libres de turbidez (superficie opaca). El uso de los agentes de curado fenólicos reduce el olor objetable durante la fabricación y da productos con olor más agradable. Las composiciones de la invención se tratan más fácilmente, especialmente en procedimientos de extrusión y exhiben también capacidad para ser pintadas, mejorada, es decir, las superficies proporcionan mejor adherencia para la pintura. Estas y otras ventajas se harán evidentes a medida que prosiga la descripción de la invención.

Las composiciones elastoplásticas de la invención son composiciones que comprenden mezclas de (a) una resina poliolefínica termoplástica, cristalina, en una cantidad suficiente para impartir termoplasticidad a la composición, y (b) caucho de EPDM curado, en una cantidad suficiente para impartir elasticidad similar a la del caucho a la composición, en la que el caucho se cura con un agente de curado fenólico en un grado tal que no más de aproximadamente 5%

del caucho es extraíble en xileno hirviendo. Las proporciones relativas de la resina de poliolefina y el caucho de EPDM no están sujetas a delineación absoluta porque los límites varían debido a cierto número de factores, incluyendo el tipo, el peso molecular o la distribución del peso molecular de la resina de poliolefina o del caucho de EPDM, y dependen de la ausencia o presencia de otros ingredientes en la composición. Por ejemplo, las cargas inertes tales como negro de humo o sílice tienden a reducir la escala de operación mientras que, el aceite extendedor y los plastificantes tienden a incrementar la escala de proporciones operativas. Generalmente, las composiciones comprenden mezclas de (a) aproximadamente 25 a 75 partes en peso de la resina de poliolefina termoplástica, cristalina, y (b) de aproximadamente 75 a 25 partes en peso de caucho de EPDM por 100 partes totales en peso de resina de poliolefina y caucho. Las composiciones preferidas contienen la resina de poliolefina en cantidades que no exceden de 50% en peso de la composición total.

El caucho de EPDM está totalmente curado en las composiciones de la invención. Un procedimiento conveniente para evaluar el estado de curado consiste en determinar la cantidad de caucho soluble en ciclohexano. El caucho se considera como totalmente curado cuando se cura en un grado tal que no más de aproximadamente 3% del caucho es extraíble en ciclohexano a 23°C. El procedimiento que tiene en cuenta la presencia de los ingredientes solubles diferentes del caucho se describirá con más detalle más adelante. Los medios alternativos para evaluar el estado de curado consisten en determinar la cantidad de caucho soluble

en xileno hirviente. El caucho se considera como completamente curado cuando se cura en un grado tal que no más de aproximadamente 5% del caucho en la mezcla es extraíble en xileno hirviente, preferiblemente no más de aproximadamente 3%, y muy preferiblemente no más de aproximadamente 1% del caucho es extraíble en xileno hirviente. Debe apreciarse que las composiciones de la invención consisten esencialmente de mezclas de resina de poliolefina y caucho de EPDM curado, y contienen cantidades despreciables, si es que hay alguna, de copolímero injertado de resina de poliolefina y caucho de EPDM. De acuerdo con ello, las composiciones de la invención no deben confundirse con los copolímeros de injerto descritos en las patentes de E. U. A., de Hartman 3.862.056 y 3.909.463. La ausencia de copolímero de injerto se confirma en las composiciones de la invención porque el caucho de EPDM curado es esencialmente insoluble en xileno hirviente y por ello, puede separarse de la resina de poliolefina en la mezcla mientras que, los copolímeros de injerto de Hartman son esencialmente solubles completamente en xileno hirviente. En las composiciones preferidas de la invención, esencialmente toda la resina de poliolefina es soluble pero no más de aproximadamente 3% del caucho es extraíble en xileno hirviente. El análisis infrarrojo de la fracción de resina de poliolefina aislada (soluble en xileno hirviente pero insoluble en xileno a temperatura ambiente) muestra que debe estar esencialmente libre de caucho de EPDM injertado, estando presente menos de aproximadamente 2% en peso de caucho de EPDM injertado.

Los cauchos vulcanizables, aunque son termoplásticos en el estado no curado, se clasifican normalmente como

5 termoestables porque sufren el procedimiento irreversible de termoestabilización a un estado no tratable. Los productos de la presente invención, aunque son tratables, contienen caucho irreversiblemente termoestable (aunque de tamaño de partícula muy pequeño) debido a que pueden prepararse a partir de mezclas de caucho y resina de poliolefina que se tratan con agentes de curado fenólicos en cantidades y bajo condiciones de tiempo y temperatura conocidas para dar productos completamente curados y, en realidad, el 10 caucho ha sufrido gelificación (se ha hecho insoluble en los disolventes orgánicos) en una extensión característica de dicho estado de curado. El estado termoestable de la composición a granel puede evitarse en las composiciones de la invención masticando y curando simultáneamente las mezclas. De tal manera, las composiciones elastómeras termoplásticas (elastoplásticas) de la invención pueden prepararse 15 mezclando una mezcla de caucho de EPDM, una resina de poliolefina reblandecida o fundida, y agentes de curado fenólicos, después masticando la mezcla a una temperatura que mantiene el baño fundido y favorece el curado, hasta que se completa el curado, usando equipo de masticado convencional, por ejemplo, mezcladores Banbury, mezcladores Brabender, o 20 ciertos extrusores mezcladores.

25 Los ingredientes, excepto el agente de curado, se mezclan a una temperatura suficiente para reblandecer la resina de poliolefina o, más comúnmente, a una temperatura por encima de su punto de fusión y la resina es cristalina a temperaturas ordinarias. Después de que la resina fundida y el caucho de EPDM se mezclan íntimamente, se añade el 30 agente de curado fenólico (es decir, agente de curado fenó-

lico y activador de curado). El calentamiento y la masticación a las temperaturas de curado son generalmente adecuados para completar la reacción de reticulación en unos cuantos minutos o menos. El tiempo requerido para completar la reacción de reticulación varía dependiendo de la temperatura de curado y el tipo de caucho de EPDM o del sistema de curado fenólico empleado. Un intervalo adecuado de temperaturas de curado es de aproximadamente la temperatura de fusión de la resina de poliolefina (aproximadamente 120°C. en el caso de polietileno y aproximadamente 175°C. en el caso de polipropileno) a 250°C. o más; típicamente, el intervalo es de aproximadamente 150°C. a 225°C. Un intervalo preferido de temperatura de curado es de aproximadamente 170°C. a aproximadamente 200°C. Para obtener composiciones termoplásticas, es importante que el mezclado continúe sin interrupción hasta que tenga lugar el curado. Si se permite un curado apreciable después de que se ha detenido el mezclado, puede obtenerse una composición termoestable, no tratable.

Los resultados particulares obtenidos mediante el procedimiento de curado dinámico anteriormente descrito, son una función del sistema de curado de caucho particular seleccionado. Se ha encontrado ahora que los sistemas de curado fenólicos dan composiciones mejoradas no obtenidas hasta ahora. Es esencial seleccionar un sistema de curado fenólico que cure completamente el caucho, resultado que requiere generalmente usar un activador de curado junto con la resina de curado fenólica. Similarmente, el procedimiento que usa sistemas de curado fenólicos es aplicable únicamente a caucho termopolímero de poliolefina que comprende dos

5 monoolefinas y por lo menos una diolefina, tal como etileno, propileno y dieno no conjugado, que contiene insaturación residual en las cadenas laterales, comúnmente denominados como "cauchos de EPDM". Los cauchos de EPDM esencialmente libres de insaturación son insatisfactorios, no siendo suficientemente reticulados por los sistemas de curado fenólicos. Además, se requiere la presencia de por lo menos aproximadamente 25% en peso de resina de poliolefina en la mezcla para la preparación consistente de elastómeros termoplásticos tratables. Es así posible obtener composiciones dinámicamente curadas, no tratables, aún antes de que haya ocurrido la gelificación completa, u obtener sólo pequeñas mejoras en la resistencia a la tracción, por curado. Pero se supone que nadie desearía lograr un resultado inútil, y no sería desviado por el hecho de que no se comprenda perfectamente la interacción de las variables que influyen en el resultado. Unos cuantos experimentos sencillos dentro de la experiencia de la técnica utilizando cauchos y sistemas de curado fenólicos disponibles, será suficiente para determinar su aplicabilidad para la preparación de los productos mejorados de esta invención.

15 Los nuevos productos son todos tratables en un mezclador interno, a productos que, por transferencia a temperaturas superiores a los puntos de reblandecimiento o de cristalización de las fases de resina, a los rodillos rotatorios de un molino de caucho, forman láminas continuas. Las láminas son susceptibles de volver a tratarse en el mezclador interno en el cual, después de alcanzar temperaturas superiores a los puntos de reblandecimiento o de fusión de la fase de resina de poliolefina, son de nuevo transforma-

5 dos al estado plástico (estado fundido de la fase de resina) pero al pasar el producto fundido a través de los rodillos del molino de caucho, se forma de nuevo una lámina continua. Además, una lámina de composición termoplástica de esta invención, puede cortarse en piezas y moldearse por compresión para dar una sola lámina lisa con formación completa de juntas o fusión entre las piezas. Es en el sentido anterior en el que deberá entenderse aquí "termoplásticos". Además, las composiciones elastoplásticas de la invención

10 son tratables adicionalmente en una extensión tal que los artículos pueden formarse de los mismos por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, termoconformación, etc.

15 La cantidad de caucho extraíble de una mezcla se usa para medir el grado de curado. Las composiciones elastoplásticas mejoradas de la invención se producen curando las mezclas en un grado tal que la composición curada contenga no más de aproximadamente 3% en peso de caucho curable, extraíble en ciclohexano a 23°C., o no más de aproximadamente 5% en peso de caucho extraíble en xileno hirviente. En general, mientras menos extraíbles mejores serán las propiedades y aún más preferibles son composiciones que no tengan esencialmente caucho extraíble (menos de 1% en peso) en el solvente orgánico. El porcentaje de caucho soluble en la composición curada se determina empapando una

20 probeta de un espesor nominal de 2 mm, durante 48 horas en ciclohexano a 23°C., o llevando a reflujo una probeta de película delgada en xileno hirviente durante media hora, pesando el residuo secado y haciendo correcciones adecuadas

25 con base en el conocimiento de la composición. Así, se

30

usan los pesos inicial y final corregidos substrayendo del peso inicial el peso de los componentes solubles en el solvente, diferentes del caucho curable, tales como aceites extendedores, plastificadores, polímeros de bajo peso molecular y componentes de la resina poliolefínica solubles en ciclohexano. Cualesquiera pigmentos, cargas, etc. insolubles, se substraen tanto del peso inicial como del peso final. Cualesquiera materiales en el caucho no curado que sean solubles en acetona, se consideran como que son componentes no reticulables del caucho, cantidades que se substraen del caucho cuando se calcula el porcentaje de caucho soluble en una composición curada. Hasta 5% en peso, típicamente entre 0,5 y 2% en peso de caucho de EPDM, es soluble en acetona.

Por supuesto, se entiende que debe usarse suficiente agente de curado fenólico para curar completamente el caucho. La cantidad mínima de agente de curado fenólico necesaria para curar el caucho varía dependiendo del tipo de caucho, el agente de curado fenólico, el tipo de activador de curado y las condiciones de curado tales como la temperatura. Típicamente, la cantidad de agente de curado fenólico usada para curar completamente el caucho de EPDM es de aproximadamente 5 partes a 20 partes en peso de agente de curado fenólico por 100 partes en peso de caucho de EPDM. Preferiblemente, la cantidad de agente de curado fenólico es de entre aproximadamente 7 partes a 14 partes en peso de agente de curado fenólico por 100 partes en peso de caucho de EPDM. Además, se usa una cantidad apropiada de activador de curado para asegurar un curado total del caucho. Las cantidades satisfactorias de activador de curado varían

de 0,01 partes en peso a 10 partes en peso por 100 partes en peso de caucho de EPDM, aunque pueden usarse cantidades mayores si se desea y se obtiene curado satisfactorio. El término "sistema de curado fenólico" incluye un agente de curado fenólico (resina) y un activador de curado. Sin embargo, no debe suponerse, del hecho de que la cantidad de sistema de curado fenólico está basada en el contenido de caucho de EPDM de la mezcla, que el sistema de curado fenólico no reacciona con la resina de poliolefina o que no haya reacción entre la resina de poliolefina y el caucho de EPDM. Puede haber involucradas reacciones altamente significativas, pero de extensión limitada, es decir, no hay una cantidad substancial de formación de injerto entre la resina de poliolefina y el caucho de EPDM. Esencialmente todo el caucho de EPDM curado y la resina de poliolefina pueden separarse y aislarse de la mezcla mediante extracción con disolvente a alta temperatura, por ejemplo, extracción con xileno hirviente y el análisis infrarrojo de las fracciones aisladas indican que se forma poco copolímero de injerto, si es que se forma algo, entre el caucho de EPDM y la resina de poliolefina.

Cualquier caucho de EPDM que pueda curarse completamente (reticularse) con el sistema de curado fenólico, es satisfactorio en la práctica de la invención. El caucho de terpolímero monoolefínico adecuado, comprende terpolímero similar al caucho, esencialmente no cristalino, de dos o más alfa-monoolefinas, preferiblemente copolimerizadas con por lo menos un polieno, usualmente un dieno no conjugado, caucho que se denomina aquí y en las reivindicaciones, "caucho de EPDM". Los cauchos de EPDM satisfactorios com-

comprenden los productos de la polimerización de monómeros que comprenden dos monocolefinas, generalmente etileno y propileno, y una cantidad menor de dieno no conjugado. La cantidad de dieno no conjugado es usualmente de entre 2 y 10% en peso del caucho. Cualquier caucho de EPDM que tenga suficiente actividad con el sistema de curado fenólico para curarse completamente, es adecuado en la práctica de la inversión. La reactividad del caucho de EPDM varía dependiendo tanto de la cantidad de insaturación como del tipo de insaturación presente en el polímero. Por ejemplo, los cauchos de EPDM derivados del etiliden-norborneno son más reactivos hacia los sistemas de curado fenólicos que los cauchos de EPDM derivados de dicitlopentadieno, y los cauchos de EPDM derivados de 1,4-hexadieno son menos reactivos hacia los sistemas de curado fenólicos que los cauchos de EPDM derivados de dicitlopentadieno. Sin embargo, las diferencias en reactividad pueden compensarse polimerizando cantidades mayores de dieno menos activo en la molécula del caucho. Por ejemplo, puede ser suficiente 2,5% en peso de etiliden-norborneno o dicitlopentadieno para impartir suficiente reactividad al EPDM para hacerlo completamente curable con el sistema de curado fenólico que comprende activadores de curado convencionales, mientras que se requiere por lo menos el 3% en peso o más para obtener suficiente reactividad en un caucho de EPDM derivado de 1,4-hexadieno.

Las alfa-monocolefinas adecuadas son ilustradas por la fórmula $CH_2=CHR$, en donde R es hidrógeno o alcohol de 1 a 12 átomos de carbono, ejemplos de las cuales incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 2-metil-1-propeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno,

3,3-dimetil-1-buteno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 3-metil-1-hexeno, 1,4-etil-1-hexeno, y otros. Los dienos no conjugados, satisfactorios incluyen dienos de cadena recta (acíclicos) tales como 1,4-hexadieno, 2-metil-1,4-pentadieno, 1,4,9-decatrieno y 11,etil-1,11-tridecadieno; dienos monocíclicos tales como 1,5-ciclooctadieno, 1,4-cicloheptadieno y 1-metil-1,5-ciclooctadieno y dienos bicíclicos de anillo con puente tales como 5-etiliden-norborneno, 5-metilen-2-norborneno; 5-isopropiliden-2-norborneno y 2-metil-biciclo-(2,2,1)-2,5-heptadieno; bicíclicos de anillo condensado tales como biciclo-(4.3.0)-3,7-nonadieno; 5-metilbiciclo(4.3.0)-3,7-nonadieno; 5,6-dimetil-biciclo-(4.3.0)-3,7-nonadieno y biciclo(3.2.0)-2,6-heptadieno; monocíclicos alquénil-sustituidos tales como 4-vinil-ciclohexeno; 1,2-divinilciclobutano y 1,2,4-trivinilciclohexano; y tricíclicos tales como dicitoclopentadieno. Calidades de cauchos de EPDM adecuadas para la práctica de la invención se encuentran comercialmente disponibles; Rubber World Blue Book, Edición de 1975 Materials and Compounding Ingredients for Rubber, páginas 406-410.

Resinas de poliolefina termoplásticas adecuadas, comprenden productos sólidos, cristalinos de alto peso molecular, de la polimerización de una o más monoolefinas ya sea por procedimiento de alta presión o de baja presión. Ejemplos de tales resinas son las resinas de polímero monoolefínico isotácticas y sindiotácticas, miembros representativos de las cuales se encuentran comercialmente disponibles. Son ejemplos de olefinas satisfactorias etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 2-metil-1-propeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 5-metil-1-

-hexeno, y mezclas de las mismas. Las resinas de poliole-
fina termoplásticas comercialmente disponibles, y preferi-
blemente polietileno o polipropileno, pueden usarse venta-
5 josamente en la práctica de la invención, prefiriéndose el
polipropileno.

Un sistema de curado fenólico que cure completa-
mente el caucho de EPDM es adecuado en la práctica de la in-
vención. Un ingrediente básico de dicho sistema es una re-
sina de curado fenólica preparada por condensación de un fe-
10 nol substituido o no substituido con un aldehído en un me-
dio alcalino o por condensación de fenoldialcoholes bifuncio-
nales. Las resinas de curado de fenol halogenado son espe-
cialmente adecuadas. Los sistemas de curado fenólicos que
comprenden resina fenólica, donador de halógeno y compues-
15 to metálico, se recomiendan especialmente, detalles de los
cuales se describen en Giller, patente de E. U. A. 3.287.440
y en Gerstin y otros, patente de E. U. A. 3.709.840. Común-
mente, las resinas fenólicas halogenadas, preferiblemente
bromadas, que contienen de 2 a 10% en peso de bromo, no re-
20 quieren donador de halógeno sino que se usan junto con un
separador de haluro de hidrógeno tales como los óxidos me-
tálicos tales como óxido de hierro, óxido de titanio, óxi-
do de magnesio, silicato de magnesio, dióxido de silicio y
preferiblemente óxido de zinc, la presencia del cual acti-
25 va la función de reticulación de la resina fenólica pero,
sin embargo, con cauchos que no se curan fácilmente con las
resinas fenólicas, se recomienda el uso conjunto de un do-
nador de halógeno y óxido de zinc. La preparación de las
resinas fenólicas halogenadas y su uso en un sistema de cu-
30 rado con óxido de zinc se describe en las patentes de E. U.

5 A. 2.972.600 y 3.093.613, la descripción de las cuales junto con la descripción de las patentes de Giller y Gerstin anteriormente mencionadas, se incorporan aquí como anterioridades. Son ejemplos de donadores de halógeno adecuados
10 cloruro estanoso, cloruro férrico, o polímeros donadores de halógeno tales como parafina clorada, polietileno clorado, polietileno clorosulfonado, y policlorobutadieno (caucho de neopreno). El término "activador" como se usa en la presente memoria, representa cualquier material que incrementa
15 materialmente la eficacia de reticulación de la resina de curado fenólica e incluye tanto óxidos metálicos como donadores de halógeno. Para detalles adicionales de los sistemas de curado fenólicos véase "Vulcanization and Vulcanizing Agents," W. Hoffman, Palmerton Publishing Company. Las resinas de curado fenólicas y resinas de curado fenólicas bromadas, adecuadas se encuentran comercialmente disponibles,
20 por ejemplo, tales resinas pueden ser compradas bajo los nombres comerciales SP-1045, CRJ-352, SP-1055 and SP-1056 de Schenectady Chemicals, Inc. Pueden obtenerse resinas de curado fenólicas, funcionalmente equivalentes, similares, de otros proveedores. Como se explicó anteriormente, se usan cantidades suficientes de los sistemas de curado para lograr curado esencialmente completo del caucho.

25 Las propiedades de las composiciones elastoplásticas de esta invención pueden ser modificadas, ya sea antes o después de la vulcanización, mediante adición de ingredientes que son convencionales en la formulación de caucho de EPDM, resina de poliolefina y mezclas de los mismos. Incluyen ejemplos de tales ingredientes negro de humo, sílice,
30 dióxido de titanio, pigmentos coloreados, arcilla, óxido de

zinc, ácido esteárico, estabilizadores, antidegradantes, re-
tardadores de la llama, auxiliares de tratamiento, adhesi-
vos, espesantes, plastificantes, cera, fibras discontinuas,
tales como fibras de celulosa de madera y aceites extende-
5 dores. La adición de negro de humo, aceite extendedor o
ambos, preferiblemente antes del curado dinámico, se reco-
mienda particularmente. El negro de humo mejora la resis-
tencia a la tracción y tiende a activar al sistema de curado
fenólico. El aceite extendedor puede mejorar la resisten-
10 cia al hinchamiento por aceite, la estabilidad al calor, la
histéresis, el costo y la deformación permanente de la com-
posición elastoplástica. Los aceites extendedores aromáti-
cos, nafténicos y parafínicos son satisfactorios. La adi-
ción del aceite extendedor puede también mejorar la facili-
15 dad de elaboración. Para aceites extendedores adecuados,
se hace referencia a Rubber World Blue Book anteriormente
citado, páginas 145-190. La cantidad de aceite extendedor
añadida depende de las propiedades deseadas, dependiendo el
límite superior de la compatibilidad del aceite particular
20 y los ingredientes mezclados, límite que se excede cuando
tiene lugar exudación excesiva del aceite extendedor. Tí-
picamente, se añaden de 5 a 300 partes en peso de aceite ex-
tendedor por 100 partes en peso de caucho olefínico y resi-
na poliolefínica. Comúnmente se añaden aproximadamente de
25 30 a 250 partes en peso de aceite extendedor por 100 partes
en peso de caucho presente en la mezcla, prefiriéndose can-
tidades de aproximadamente 70 a 200 partes en peso de acei-
te extendedor por 100 partes en peso de caucho. La canti-
dad de aceite extendedor depende, por lo menos en parte,
30 del tipo de caucho. Los cauchos de alta viscosidad son más

altamente extensibles con aceite. En la preparación de composiciones coloreables de la invención, se usan pigmentos incoloros o blancos (pigmentos de carga, extendedores o reforzadores) en lugar del negro de humo. La sílice, el silicato de aluminio, el silicato de magnesio y el dióxido de titanio son adecuados para tal fin. Típicamente, se añaden de 5 a 100 partes en peso de pigmento blanco por 100 partes en peso de caucho en la mezcla. Las adiciones típicas de negro de humo comprenden aproximadamente 40 a 250 partes en peso de negro de humo por 100 partes en peso de caucho de EPDM y usualmente de aproximadamente 20 a 100 partes en peso de negro de humo por 100 partes en peso total de caucho de EPDM y aceite extendedor. La cantidad de negro de humo que puede usarse depende, por lo menos en parte, del tipo de negro y la cantidad de aceite extendedor que va a usarse.

Pueden usarse métodos diferentes del curado dinámico de las mezclas de caucho/resina de poliolefina, para preparar composiciones de la invención. Por ejemplo, el caucho puede curarse completamente en ausencia de la resina de poliolefina, ya sea dinámica o estáticamente, pulverizarse, y mezclarse con la resina de poliolefina a una temperatura superior al punto de fusión o de reblandecimiento de la resina. Siempre que las partículas del caucho reticulado sean pequeños, bien dispersadas y estén en una concentración apropiada, las composiciones dentro de la invención se obtienen fácilmente mezclando el caucho reticulado y la resina de poliolefina. Consiguientemente, el término "mezcla" representa en la presente memoria una mezcla que comprende partículas pequeñas, bien dispersadas, de caucho re

5 tículado. Una mezcla que está fuera de la invención debido a que contiene partículas de cauchos de dispersión pobre o demasiado grandes, puede triturarse mediante molienda en frío (para reducir el tamaño de partícula por debajo de aproximadamente 50 micras) preferiblemente por debajo de 20 micras y más preferiblemente por debajo de 5 micras. Después de trituración o pulverización suficiente, se obtiene una composición de la invención. Frecuentemente, la dispersión deficiente o las partículas de caucho demasiado grandes son obvias a simple vista y observables en la lámina moldeada. Esto es especialmente cierto en ausencia de pigmentos y cargas. En tal caso, la pulverización y el remoldeo dan una lámina en la cual no son obvios los agregados de partículas de caucho o partículas grandes o son mucho menos obvios a simple vista y las propiedades mecánicas se mejoran grandemente.

10 Las composiciones elastoplásticas de la invención son útiles para fabricar una variedad de artículos tales como llantas, mangueras, bandas, empaquetaduras, molduras y partes moldeadas. Son particularmente útiles para fabricar artículos mediante técnicas de extrusión, moldeo por inyección y moldeo por compresión. Son también útiles para modificar resinas termoplásticas, particularmente resinas de poliolefina. Las composiciones se mezclan con resinas termoplásticas usando equipo mezclador convencional. Las propiedades de la resina modificada dependen de la cantidad de composición elastoplástica mezclada. Generalmente, la cantidad de composición elastoplástica es tal que la resina modificada contiene de aproximadamente 5 a 25 partes en peso de caucho de EPDM por aproximadamente 95 a 75 partes

del peso total de resina.

Las propiedades de esfuerzos-deformaciones de las composiciones son determinadas de conformidad con los procedimientos de ensayo establecidos en ASTM D638 y ASTM D1566.

5 El término "elastómero" como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, indica una composición que posea la propiedad de deformación permanente a la tracción de retracción forzada dentro de un período dado (1 ó 10 minutos) a menos de 160% de su longitud original después de ser estirada a temperatura ambiente al doble de su longitud original, y mantenida por el mismo período (1 ó 10 minutos) antes de liberarla. La deformación permanente a la compresión es determinada de conformidad con ASTM D-395, Método B, comprimiendo la muestra durante 22 horas a 100°C. El hin-

10 chamiento con aceite (porcentaje de cambio en el peso) es determinado de conformidad con ASTM D-471 sumergiendo la muestra en aceite ASTM No. 3 durante 3 días a 121°C. Las composiciones de la invención especialmente preferidas son composiciones similares al caucho que tienen valores de deformación permanente a la tracción de aproximadamente 50% o menos, composiciones que satisfacen la definición para el caucho como es definido por las normas de la ASTM, V. 28, página 756 (D1566). Las composiciones más preferidas son composiciones similares al caucho que tienen una dureza

15 Shore D de 60 ó menos, o un módulo al 100% de 180 kg/cm² o menos, o un módulo de Young, inferior a 2500 kg/cm².

20

DESCRIPCION DE MODALIDADES PREFERIDAS

Para ilustrar la invención, una carga maestra que contiene caucho de EPDM, aceite extendedor parafínico, negro de humo, óxido de zinc, ácido esteárico y antidegradan-

25

30

te, (cuando está presente) en las proporciones indicadas (todas en partes en peso) se mezcla con polipropileno a 80 rpm en un mezclador Brabender, con una temperatura de baño de aceite de 180°C. durante 2,5 minutos, después de cuyo tiempo se funde el polipropileno y se obtiene una mezcla uniforme. En lo que sigue, la temperatura de un mezclador Brabender se entenderá como la temperatura del baño de aceite. Se añade el sistema de curado fenólico y se continúa el mezclado durante 4 minutos más, en cuyo tiempo se ha alcanzado la consistencia máxima en el Brabender. La composición se separa y se moldean probetas por compresión a 210°C. Las probetas se enfrían por debajo de 100°C. bajo presión, antes de separarse. Se miden y se registran las propiedades de la lámina moldeada.

En la Tabla I se muestran datos de diversas composiciones.

TABLA I

Materiales	1	2	3	4	5	6
Caucho de EPDM	36 ¹	36 ¹	36 ¹	36 ²	36 ²	36 ²
Polipropileno ³	64	64	64	64	64	64
Aceite Extendedor	30,6	30,6	30,6	30,6	30,6	30,6
Negro de Humo	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8
Oxido de Zinc	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Acido Esteárico	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
Flectol-H,	0,72	0,72	0,72	-	-	-
Antidegradante ⁴						
SP-1056 ⁵	-	3,24	-	-	3,24	-
Sistema de curado de Azufre ⁶	-	-	1,31	-	-	1,31

TABLA I (continuación) ...

	Materiales	1	2	3	4	5	6
	Dureza, Shore D	43	47	47	35	40	39
5	Módulo al 100%, kg/cm ²	86	115	101	70	114	87
	RTF, kg/cm ²	100	176	190	78	179	139
	Alargamiento final, %	460	390	490	460	300	390
10	Hinchamiento por aceite ASTM No. 3, %	131	67	88	88	53	75
15	Deformación per- manente a la Com- presión, %	-	-	-	68	36	52
	¹ 73% en peso de etileno, 4,4% en peso de etiliden-norborne no, capacidad de polidispersión 2,1, densidad relativa 0,86, Viscosidad de Mooney, 55 (ML + 121°C.).						
20	² 55% en peso de etileno, 4,4% en peso de etiliden-norborne no, capacidad de polidispersión de 5,2, densidad relati- va de 0,86, Viscosidad de Mooney, 40 (ML 148 aproxima- damente 121°C.).						
25	³ Bajo flujo, para propósitos generales, densidad relativa 0,902, alargamiento en el límite elástico, 11%.						
	⁴ 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinoleína polimerizada.						
30	⁵ Resina de curado metilol-fenólica, bromada.						

6 Azufre, 17,2 partes, dimetilditiocarbamato de zinc, 10,3 partes, disulfuro de tetraetiltiuram, 10,3 partes, disulfuro de 2-bis(benzotiazolilo), 34,5 partes y hexasulfuro de dipentametiltiuram, 27,7 partes.

5

Los materiales 1-3 y 4-6 contienen diferentes cauchos de EPDM como se identifica en las notas de pie. Los materiales 1 y 4 son testigos que no contienen sistemas de curado. Los materiales 2 y 5 ilustran composiciones de la invención curadas con sistemas de curado fenólicos. Los materiales 3 y 6 incluidos para comparación son composiciones curadas con el sistema de curado de azufre. El caucho de EPDM en los materiales 2, 3, 5 y 6, está completamente curado, es decir, las composiciones están caracterizadas por menos de 3% en peso del caucho (con base en el peso total del caucho presente) extraíble en ciclohexano a temperatura ambiente o en xileno hirviendo. Las composiciones curadas son elastómeras y tratables como termoplásticos y pueden volverse a tratar sin la necesidad de exigencia en el contraste con respecto a las composiciones curadas, estáticas, que son termoestables y no tratables como termoplásticos. Los datos demuestran que las composiciones preparadas de EPDM que contienen un alto contenido de etileno, tienen dureza superior. Los datos muestran además que las composiciones preparadas con resinas fenólicas de curado tienen substancialmente las mismas propiedades de esfuerzos-deformaciones mientras que, el sistema de curado de azufre es más eficiente en las composiciones que contienen caucho de EPDM de baja capacidad de polidispersión. Las composiciones curadas con resinas fenólicas de curado exhiben dos

30

ventajas importantes comparadas con las composiciones curadas con sistemas de curado de azufre, es decir, mayor resistencia al aceite (bajo hinchamiento por aceite) y mejor deformación permanente a la compresión.

5 Las composiciones que comprenden mezclas que contienen caucho de EPDM como componente principal se muestran en la Tabla II.

TABLA II

10	Materiales	1	2	3	4
	Caucho de EPDM	60	60	60	60
	Polipropileno	40	40	40	40
	SP-1056	-	6,75	-	-
	Oxido de zinc	-	1,25	3,0	-
15	Disulfuro de tetra				
	etiltiuram	-	-	0,6	-
	Disulfuro de 2-bis-				
	-(benzotiazolilo)	-	-	0,3	-
	Azufre	-	-	0,9	-
20	2,5-dimetil-2,5-				
	-di(t-butilperoxi)-				
	-hexano	-	-	-	1,2
	Dureza, Shore D	36	42	43	39
	Módulo al 100%,				
25	kg/cm ²	61	101	110	82
	Módulo al 300%,				
	kg/cm ²	-	221	179	122
	Resistencia a la				
	tracción final				
30	(RTF), kg/cm ²	64	244	217	164

TABLA II (continuación) ...

Materiales	1	2	3	4
Alargamiento final, %	300	310	370	420
Deformación permanen				
5 te a la tracción, %	38	32	34	35
Deformación permanen				
te a la compresión, %	91	24	43	32
Hinchamiento por acei				
10 te ASTM No. 3, %	133	109	194	225
% en peso de muestra				
soluble en ciclohe-				
xano a aproximadamen				
te T.A.	48	0	0	1
% en peso de caucho				
15 soluble en ciclohe-				
xano a aproximada-				
mente T.A. (no co-				
rregida para la por				
ción de caucho solu				
20 ble en acetona)	80	0	0	1,7

El material 1 no contiene sistemas de curado.

El material 2 ilustra una composición de la invención cura
 da con resina fenólica de curado. Los materiales 3 y 4
 25 incluidos por comparación son composiciones curadas con
 sistema de curado de azufre y sistema de curado de peróxi
 do, respectivamente. El polipropileno es igual que en la
 Tabla I. El caucho de EPDM es un terpolímero que compren-
 de 69% en peso de etileno, 8,3% en peso de etilidennorbor-
 30 neno, y el resto de propileno, con una capacidad de poli-

5 dispersión de 2,2, Viscosidad de Mooney de 51 (ML8 a aproximadamente 100°C.). El procedimiento es igual que en la Tabla I, excepto en el material 2, que el óxido de zinc se añade un minuto después de añadir la resina de curado fenólica, y en el material 4, se cargan 0,6 partes en peso de fosfito de tris(nonilfenilo), un separador de radicales libres, después de que se ha alcanzado la consistencia máxima en el Brabender. Los datos indican que la composición curada con la resina de curado fenólica exhibe mayor resistencia al aceite (bajo hinchamiento por aceite) y mejor deformación permanente a la compresión.

10

Las composiciones blandas que contienen altas proporciones de caucho y aceite extendedor se muestran en la Tabla III.

TABLA III

MATERIALES	1	2	3	4	5	6	7
Caucho de EPDM extendido con aceite ¹	91,2	91,2	91,2	100,6	100,6	124,4	124,4
Polipropileno ²	54,4	54,4	54,4	49,7	49,7	37,8	37,8
Aceite Extendedor	36,4	36,4	36,4	28,9	28,9	31,1	31,1
Negro de Humo	36,4	36,4	36,4	28,9	28,9	18,66	18,66
Anti-degradante Flectol-H ³	0,91	0,91	0,91	0,96	0,96	-	-
Oxido de zinc	2,28	2,28	2,28	2,41	2,41	1,16	3,11
Acido esteárico	0,46	0,46	0,46	0,43	0,49	0,62	0,62
SP-1056 ²	-	4,1	-	4,43	-	6,84	-
Sistema de curado de azufre ²	-	-	1,65	-	1,82	-	2,25
Dureza, Shore A	81	83	84	82	81	71	71
Módulo al 100%, kg/cm ²	30	53	46	46	44	34	29
Módulo al 300%, kg/cm ²	-	110	87	101	86	-	60
RTF, kg/cm ²	44	141	150	134	150	91	69
Alargamiento final, %	500	410	550	390	560	290	350
Deformación permanente a la tracción, %	-	14	14	12	11	6	17
Deformación permanente a la compresión, %	-	30	47	28	49	20	34
Hinchamiento por aceite	-	-	-	-	-	-	-
ASTM, No. 3, %	167	52	69	52	84	59	91

25

¹ 63% en peso de etileno, 3,7% en peso de etiliden-norborneno, capacidad de polidispersión 2,6 densidad relativa 0,90, Viscosidad de Mooney (ML-4, 125°C.) 50, terpolímero extendido con aceite nafténico no contaminante.

² Polipropileno y sistemas de curado iguales a los de la Tabla I.

³ 1,2-dihidro-2,4-trimetilquinoleína polimerizada.

30

TABLA III

MATERIALES	1	2	3	4
Caucho de EPDM extendido con aceite ¹	91,2	91,2	91,2	100,6
5 Polipropileno ²	54,4	54,4	54,4	49,7
Aceite Extendedor	36,4	36,4	36,4	28,9
Negro de Humo	36,4	36,4	36,4	28,9
Antidegradante Flectol-H ³	0,91	0,91	0,91	0,96
Oxido de zinc	2,28	2,28	2,28	2,41
10 Acido esteárico	0,46	0,46	0,46	0,49
SP-1056 ²	-	4,1	-	4,43
Sistema de curado de azufre ²	-	-	1,65	-
Dureza, Shore A	81	83	84	82
15 Módulo al 100%, kg/cm ²	30	53	46	46
Módulo al 300%, kg/cm ²	-	110	87	101
RTF, kg/cm ²	44	141	150	134
Alargamiento final, %	500	410	550	390
Deformación permanente a la tracción, %	-	14	14	12
20 Deformación permanente a la compresión, %	-	30	47	28
Hinchamiento por aceite				
ASTM, No. 3, %	167	52	69	52

25

¹ 63% en peso de etileno, 3,7% en peso de etiliden-norborneno, capacidad Viscosidad de Mooney (MI-4, 125°C.) 50, terpolímero extendido con PCR de

² Polipropileno y sistemas de curado iguales a los de la Tabla I.

30

³ 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinoleína polimerizada.

TABLA III

2	3	4	5	6	7
91,2	91,2	100,6	100,6	124,4	124,4
54,4	54,4	49,7	49,7	37,8	37,8
36,4	36,4	28,9	28,9	31,1	31,1
36,4	36,4	28,9	28,9	18,66	18,66
0,91	0,91	0,96	0,96	-	-
2,28	2,28	2,41	2,41	1,16	3,11
0,46	0,46	0,49	0,49	0,62	0,62
4,1	-	4,43	-	6,84	-
-	1,65	-	1,82	-	2,25
83	84	82	81	71	71
53	46	46	44	34	29
110	87	101	86	-	60
141	150	134	150	91	69
410	550	390	560	290	350
14	14	12	11	6	17
30	47	28	49	20	34
52	69	52	84	59	91

etiliden-norborneno, capacidad de polidispersión 2,6 densidad relativa 0,90, terpolímero extendido con PCR de aceite nafténico no contaminante.

les a los de la Tabla I.

limerizada.

El procedimiento es igual al de la Tabla I, excepto que después de que se añaden los sistemas de curado, el mezclado se continúa durante 5 minutos. El material 1 es un testigo que no contiene sistema de curación. Los materiales 2, 4 y 6 ilustran composiciones de la invención curadas con resina de curado fenólica. Los materiales 3, 5 y 7 son composiciones curadas con sistema de curado de azufre. Los datos indican que las composiciones curadas con resina de curado fenólica tienen mejor deformación permanente a la compresión y mayor resistencia al aceite. Además, las composiciones curadas con la resina de curado fenólica dan superficies más lisas por extrusión o moldeo por inyección. Las superficies de las extrusiones y las partes moldeadas de las composiciones curadas con la resina de curado fenólica están libres de pelusilla, y son no adherentes. El material 6 que contiene una proporción elevada de caucho exhibe propiedades elastómeras superiores, tales como baja deformación permanente a la tracción y baja deformación permanente a la compresión.

En la Tabla IV se muestra un estudio del efecto del nivel de curado.

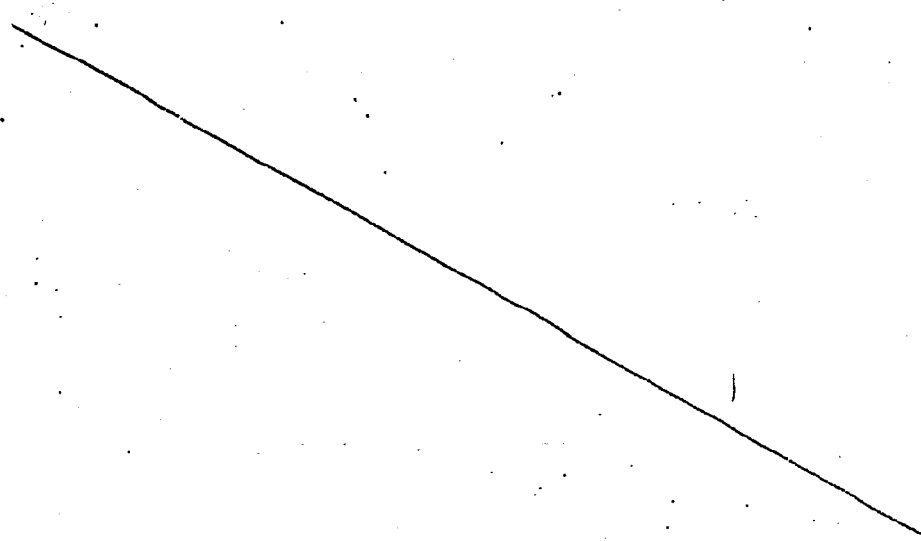


TABLE IV

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Caucho de EPDM extendido con aceite ¹	91,2								
Polipropileno ²	54,4								
Aceite extendedor	36,4								
Negro de humo	36,4								
Oxido de zinc	2,28								
Acido esteárico	0,46								
Antidegradante Flectol-H	0,91								
SP-1056 ²	-	4,05	5,07	6,08	7,96	-	-	-	-
Sistema de curcico de azufre ²	-	-	-	-	-	1,24	1,66	2,07	2,48
Dureza Shore A	81	84	85	85	85	84	85	85	85
Módulo al 100%, kg/cm ²	29	51	57	67	70	44	44	47	49
RTF, kg/cm ²	41	134	142	141	141	148	151	153	151
Alargamiento final, %	630	430	370	290	280	550	590	560	530
Deformación permanente a la tracción, %	52	14	14	12	13	14	14	13	13
Deformación permanente a la compresión, %	78	31	31	24	26	45	38	48	47
Hinchamiento por aceite ASTM No. 3, %	162	52	49	43	41	73	74	71	67

¹ Igual que en la Tabla II.

² Igual que en la Tabla I.

TABLA IV

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Caucho de EPDM extendido con aceite ¹	91,2	-----	-----	-----
5 Polipropileno ²	54,4	-----	-----	-----
Aceite extendedor	36,4	-----	-----	-----
Negro de humo	36,4	-----	-----	-----
Oxido de zinc	2,28	-----	-----	-----
Acido esteárico	0,46	-----	-----	-----
10 Antidegradante Flectol-H	0,91	-----	-----	-----
SP-1056 ²	-	4,05	5,07	6,08
Sistema de curado de azufre ²	-	-	-	-
Dureza Shore A	81	84	85	85
Módulo al 100%, kg/cm ²	29	51	57	67
15 RTF, kg/cm ²	41	134	142	141
Alargamiento final, %	630	430	370	290
Deformación permanente a la tracción, %	52	14	14	12
Deformación permanente a la compresión, %	78	31	31	24
20 Hinchamiento por aceite ASTM				
No. 3, %	162	52	49	43

¹ Igual que en la Tabla II.

25

² Igual que en la Tabla I.

IV

23456789

4,05	5,07	6,08	7,96	-	-	-	-
-	-	-	-	1,24	1,66	2,07	2,48
84	85	85	85	84	85	85	85
51	57	67	70	44	44	47	49
134	142	141	141	148	151	153	151
430	370	290	280	550	590	560	530
14	14	12	13	14	14	13	13
31	31	24	26	45	38	48	47
52	49	43	41	73	74	71	67

El procedimiento y los ingredientes son iguales que en la Tabla III. Los datos muestran que el nivel de sistema de curado creciente tiene menos efecto sobre las propiedades de esfuerzos-deformaciones con el sistema de curado de azufre que con el sistema de curado de resina fenólica. La resistencia a la tracción permanece esencialmente invariable cuando se varía la concentración del sistema de curado en ambos sistemas de curado. El módulo se incrementa y el alargamiento disminuye con la concentración creciente de resina de curado fenólica mientras que, el módulo y el alargamiento permanecen esencialmente invariables cuando se varía la cantidad de sistema de curado de azufre. A todas las concentraciones estudiadas, las composiciones curadas con la resina de curado fenólica exhiben mejor deformación permanente a la compresión y mayor resistencia al aceite.

Las composiciones de la invención curadas con una resina de curación fenólica, no halogenada, se ilustran en la Tabla V.

TABLA V

<u>Materiales</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Caucho de EPDM ¹	36	36	36	36	36
Polipropileno ²	64	64	64	64	64
Aceite extendedor	30,6	30,6	30,6	30,6	30,6
Negro de humo	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8
Oxido de zinc	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Acido esteárico	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
SP-1045 ³	-	4,32	4,32	4,32	-
SnCl ₂	-	-	0,72	-	-
Polietileno cloro					

TABLA V (continuación) ...

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
<u>Materiales</u>					
sulfonado	-	-	-	1,8	-
5 Sistema de cura- do de azufre ²	-	-	-	-	1,08
Dureza Shore D	37	42	45	45	43
Módulo al 100%, kg/cm ²	72	102	146	129	114
RTF, kg/cm ²	95	170	226	223	211
10 Alargamiento fi- nal, %	510	450	260	380	410
Deformación per- manente a la trac- ción, %	48	29	27	29	32
15 Deformación per- manente a la com- presión, %	-	57	36	39	49
Hinchamiento por aceite ASTM No.					
20 $\bar{3}$, %	79	86	44	55	66
RTF después de aceite, kg/cm ²	38	83	157	143	113
Retención de RTF, %	40,0	48,8	69,6	64,0	53,7

¹ 69% en peso de etileno, 8,3% en peso de etiliden-norbor-
neno, capacidad de polidispersión de 2,1, densidad rela-
tiva de 0,86, Viscosidad de Mooney 50(ML-8, 100°C).

² Igual que en la Tabla I.

3 Dimetilol-p-nonilfenol (no halogenado).

5 El procedimiento es igual que antes. El material 1 es un testigo que no contiene sistemas de curado. El material 2 es un testigo que contiene la resina de curado fenólica pero no contiene activador de curado. El material 5 es otro testigo que contiene sistema de curado de azufre. El material 3 contiene dimetol-p-nonilfenol (resina de curado fenólica vendida bajo el nombre comercial SP-1045).
10 Los materiales 3 y 4 contienen cloruro estanoso y polietileno clorosulfonado, respectivamente, como donadores de halógeno. Los datos demuestran que es crítico que se use un activador de curado junto con el sistema de curado fenólico no halogenado, con el fin de curar completamente el caucho.
15 La presencia de donador de halógeno (activador de curado) da como resultado incrementos substanciales en la resistencia a la tracción y mejora significativa en la deformación permanente a la compresión y en la resistencia al aceite. El alto hinchamiento con aceite para el material 2 indica que el caucho está solo parcialmente curado. Los datos demuestran también que las composiciones curadas con el sistema de curado fenólico que contiene donadores de halógeno, da mejor deformación permanente a la compresión y resistencia al aceite que una composición similar curada con
20 un sistema de curado de azufre. Los materiales 3 y 4 muestran una retención especialmente elevada de la resistencia a la tracción después de ser hinchados por aceite.

Los experimentos mostrados en la Tabla VI demuestran además que con el fin de curar completamente el caucho,
30 debe estar presente un activador de curado (óxido de zinc).

TABLA VI

	<u>Materiales</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
	Caucho de EPDM ¹	36	36
	Polipropileno ²	64	64
5	Acido esteárico	0,36	0,36
	Oxido de zinc	1,8	-
	Flectol-H, antidegradante ²	0,72	0,72
	SP-1056 ²	4,05	4,05
	Dureza, Shore D	53	51
10	Módulo al 100%, kg/cm ²	141	125
	Módulo al 300%, kg/cm ²	157	133
	RTF, kg/cm ²	179	165
	Alargamiento final, %	390	530
15	Deformación permanente a la tracción, %	42	52
	Deformación permanente a la compresión, %	51	67
	Hinchamiento por aceite ASTM No. 3, %	105	151
20	% en peso de muestra insoluble en xileno hirviente	40,2 (39,3)	26,3 (38,6)
	% en peso de caucho soluble en xileno hirviente	0	32,0
25	% en peso de muestra insoluble en xileno a aproximadamente T.A.	55,0 (60,4)	56,7 (61,4)
	% en peso de muestra soluble en xileno a aproximadamente T.A.	4,7	17,8
30	% Total	99,9	100,8

¹ 55% en peso de etileno, 4,4% en peso de etiliden-norbor-
neno, capacidad de polidispersión de 2,5, densidad rela-
tiva de 0,86, viscosidad de Mooney, 70 (ML 1+8 a aproxi-
madamente 121°C.), vulcanizable con azufre, curado muy
rápido.

² Igual que en la Tabla I.

El procedimiento es igual que en la Tabla I, pe-
ro no se usa carga maestra ya que las composiciones no con-
tienen ni negro de humo ni aceite extendedor. La composi-
ción de los materiales 1 y 2 es igual, excepto que el ma-
terial 2 no contiene óxido de zinc. Se realizan operacio-
nes duplicadas del material 2 con el promedio de los valo-
res obtenidos registrados en la Tabla VI. Las composicio-
nes se extraen con xileno hirviente para determinar el gra-
do de curado del caucho (siendo el caucho curado insoluble
en xileno hirviente). Se colocan probetas de película del-
gada (aproximadamente 0,05 mm de espesor) en xileno hir-
viente. Después de aproximadamente 30 minutos, la pelícu-
la usualmente se desintegra. La suspensión en xileno se
filtra después a través de un filtro de fibra de vidrio de
0,3 micras de tamaño de poro. Todos los ingredientes, ex-
cepto el polipropileno se consideran como que son parte del
caucho curado. El filtrado se enfría a temperatura ambien-
te (T.A.), que hace que el polipropileno (o el copolímero
de injerto cristalino) precipite, material que se recupera
por filtración. El segundo filtrado se evapora después de
recuperar el material que es soluble en xileno a temperatu-
ra ambiente, (polipropileno atáctico, polipropileno de bajo

peso molecular, copolímero amorfo de etileno-propileno, cau-
cho de EPDM no curado o copolímero de injerto de polipropi-
leno no cristalino-caucho de EPDM). El porcentaje en peso
de los diversos materiales recuperados se registra con los
valores teóricos calculados para el caucho de EPDM curado
y el polifenileno mostrado en paréntesis. El valor calcu-
lado para el caucho curado está corregido para tener en
cuenta materiales presentes en el caucho no curado que al
curarse permanecen solubles en xileno hirviente. La correc-
ción (1,6% en peso del caucho) es la suma de la porción so-
luble en acetona del caucho no curado, 0,9% en peso, y la
porción insoluble en ciclohexano a temperatura ambiente,
del caucho no curado, 0,7% en peso. El material soluble
en acetona se considera como no reticulable. El material
insoluble en ciclohexano a temperatura ambiente se conside-
ra como que es homopolímero de poliolefina. Por ejemplo,
en el material 1, el valor calculado indicado entre parén-
tesis para el caucho insoluble es de 39,3% en peso, valor
que será de 39,6% en peso si no se corrige como se indicó
anteriormente. Se aplica una corrección similar a los va-
lores calculados (en paréntesis en las Tablas VII-IX).

Los datos muestran que el material 1, la compo-
sición que contiene óxido de zinc, tiene mejor deformación
permanente a la tracción y deformación permanente a la com-
presión y menor hinchamiento por aceite, y que ninguna can-
tidad del caucho es extraíble en xileno hirviente. Esto
indica que el caucho está totalmente curado. Confirma ade-
más la ausencia del copolímero de injerto; donde, en la
composición que no contiene óxido de zinc, el 32% del cau-
cho es extraíble en xileno hirviente. Esto indica ya sea

la presencia del copolímero de injerto o que el caucho está sólo parcialmente curado. Los datos demuestran que con el fin de obtener una composición de la invención que contiene caucho totalmente curado, es crítico que se use un activador de curado para favorecer la reacción en forma esencialmente completa entre el caucho de EPDM y la resina de curado fenólica.

En la Tabla VII se ilustran composiciones de la invención de alta dureza, que contienen negro de humo y altas proporciones de polipropileno.

TABLA VII

<u>Materiales</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Caucho de EPDM ¹	25	30	35
Polipropileno ¹	75	70	65
Negro de humo	20	24	28
Acido esteárico	0,25	0,3	0,35
Oxido de zinc	1,25	1,5	1,75
SP-1056 ¹	2,75	3,3	3,85
<u>Dureza</u>			
Shore A	97	99	99
Shore D	60	60	59
Módulo al 100%, Kg/cm ²	196	183	179
Módulo al 300%, kg/cm ²	235	234	246
RTF, kg/cm ²	275	240	257
Alargamiento final, %	440	320	350
Deformación permanente a la tracción, %	54	54	47

TABLA VII (continuación) ...

<u>Materiales</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
% en peso de muestra	40,1	45,4	51,9
insoluble en xileno			
5 hirviente	(39,3)	(45,4)	(51,0)

¹ Igual que en la Tabla VI.

10 Se mezcla una carga maestra de caucho de EPDM, negro de humo, óxido de zinc y ácido esteárico con polipropileno a 80 rpm. en un mezclador Brabender a 180°C., hasta que se obtienen masas fundidas de polipropileno y una mezcla uniforme. Se añade la resina de curado fenólica y el

15 mezclado se continúa hasta que se alcanza la consistencia máxima en el Brabender, y 3 minutos después de ello. La composición se separa, se lamina, se devuelve al Brabender y se mezcla a 180°C. durante 2 minutos. Los datos demuestran que las composiciones son más duras y más firmes que las composiciones de las Tablas anteriores que contienen

20 proporciones superiores de caucho. Los valores de deformación permanente a la tracción indican que las composiciones tienen elasticidad reducida. Los datos de solubilidad muestran que el caucho está totalmente curado, no siendo soluble ninguna cantidad del caucho en el xileno hirviente.

25 El orden de adición de los ingredientes es importante, especialmente en la secuencia en la cual se añade el activador de curado, tal como óxido de zinc. Esto es especialmente cierto cuando se añaden cantidades grandes de óxido de zinc en ausencia de una carga. Esto se ilustra en la Tabla VIII.

30

TABLA VIII

Material No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	50								
Caucho de EPDM ¹									
Polipropileno ¹									
5	0,5								
Acido esteárico									
Oxido de zinc	0,05	0,75	1,5	2,25	3,0	-	-	-	-
SP-1056 ¹	5,65								
Oxido de zinc						0,75	1,5	2,25	3,0
10									
Módulo al 100%, kg/cm ²	116	107	102	99	96	109	108	107	105
Módulo al 300%, kg/cm ²	224	158	143	133	122	193	177	174	170
RTF, kg/cm ²	230	228	195	181	149	260	241	269	262
Alargamiento final, %	320	460	480	500	480	380	390	430	440
Dureza, Shore D	45	43	43	43	43	44	45	44	44
15									
Deformación permanente									
a la tracción, %	25	27	30	32	35	25	26	25	25
Deformación permanente									
a la compresión, %	31	39	41	41	45	34	35	33	38
20									
Hinchamiento por aceite,									
% en peso	121	145	149	152	164	106	106	110	112
% en peso de muestra in-									
soluble en xileno hir-									
viente	52,5 (52,2)	50,5 (52,5)	46,4 (53,1)	45,5 (53,5)	42,3 (53,8)	54,0 (52,5)	53,7 (53,1)	53,0 (53,5)	54,0 (53,8)
25									
% en peso de caucho solu-									
ble en xileno hirviente	0	4,0	13,4	16,0	23,0	0	0	1,0	0
% en peso de muestra solu-									
ble en ciclohexano a apor-									
ximadamente T.A.	0,29	1,7	2,3	2,2	2,5	0,92	0,71	1,03	0,71
30									

TABLA VIII

Material No.	1	2	3	4	5
Caucho de EPDM ¹	50				
Polipropileno ¹	50				
5 Acido esteárico	0,5				
Oxido de zinc	0,05	0,75	1,5	2,25	3,
SP-1056 ¹	5,65				
Oxido de zinc	-	-	-	-	-
10 Módulo al 100%, kg/cm ²	116	107	102	99	96.
Módulo al 300%, kg/cm ²	224	158	143	133	122
RTF, kg/cm ²	230	228	195	181	149
Alargamiento final, %	320	460	480	500	480
Dureza, Shore D	45	43	43	43	43
15 Deformación permanente a la tracción, %	25	27	30	32	35
Deformación permanente a la compresión, %	31	39	41	41	45
20 Hinchamiento por aceite, % en peso	121	145	149	152	164
% en peso de muestra in- soluble en xileno hir- viente	52,5 (52,2)	50,5 (52,5)	46,4 (53,1)	45,5 (53,5)	42,3 (53,8)
25 % en peso de caucho solu- ble en xileno hirviente	0	4,0	13,4	16,0	23,0
% en peso de muestra solu- ble en ciclohexano a apro- ximadamente T.A.	0,29	1,7	2,3	2,2	2,5

Tabla VIII

	3	4	5	6	7	8	9
	1,5	2,25	3,0	-	-	-	-
	-	-	-	0,75	1,5	2,25	3,0
102	99	96	109	108	107	105	
143	133	122	193	177	174	170	
195	181	149	260	241	269	262	
480	500	480	380	390	430	440	
43	43	43	44	45	44	44	
30	32	35	25	26	25	25	
41	41	45	34	35	33	38	
149	152	164	106	106	110	112	
46,4 (53,1)	45,5 (53,5)	42,3 (53,8)	54,0 (52,5)	53,7 (53,1)	53,0 (53,5)	54,0 (53,8)	
13,4	16,0	23,0	0	0	1,0	0	
2,3	2,2	2,5	0,92	0,71	1,03	0,71	

TABLA VIII
(continuación)

Material No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	0	2,8	4,0	3,9	4,5	1,1	0,6	1,3	0,6

% en peso de caucho soluble en ciclohexano a aproximadamente T.A.

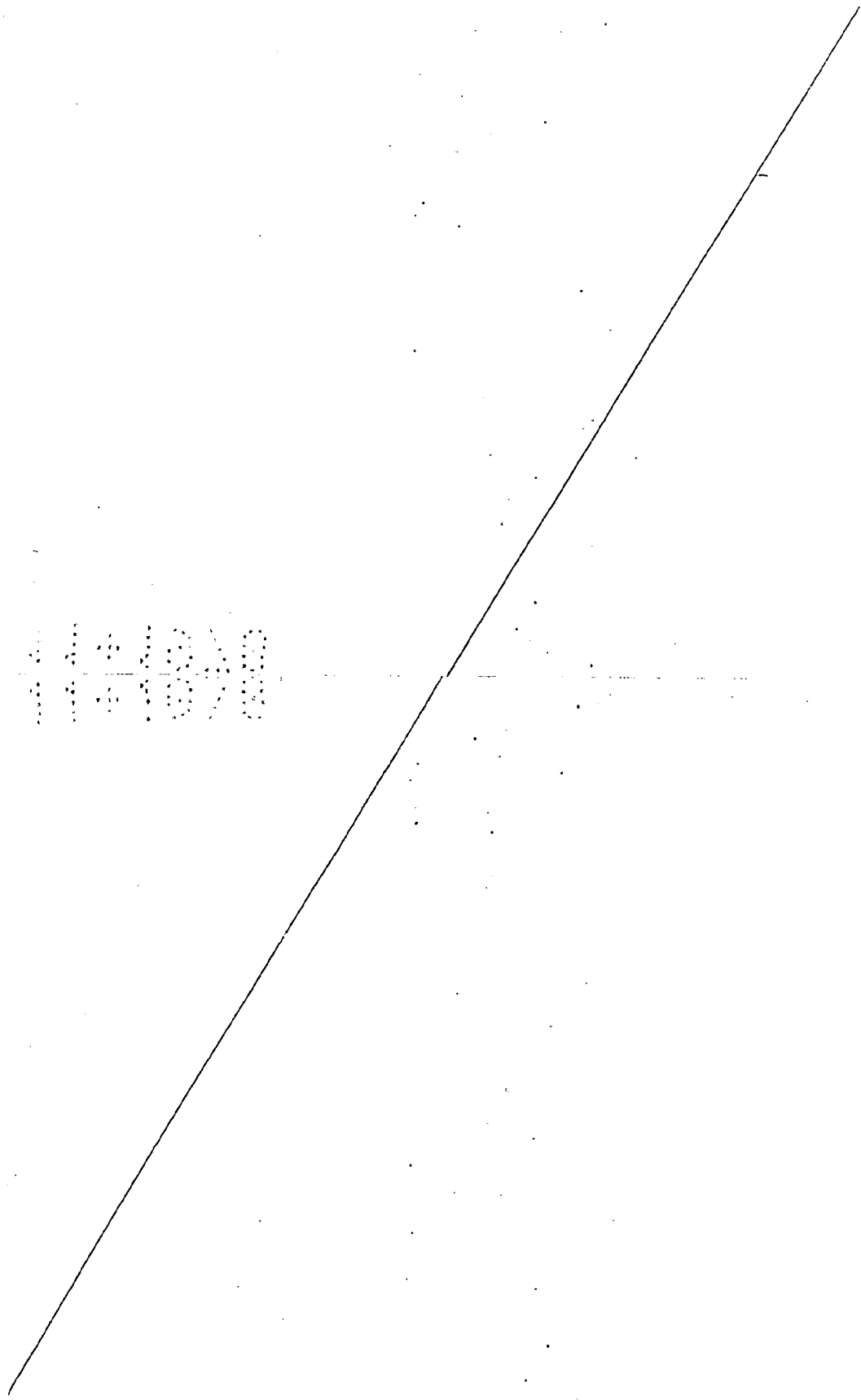


TABLA VIII

(c

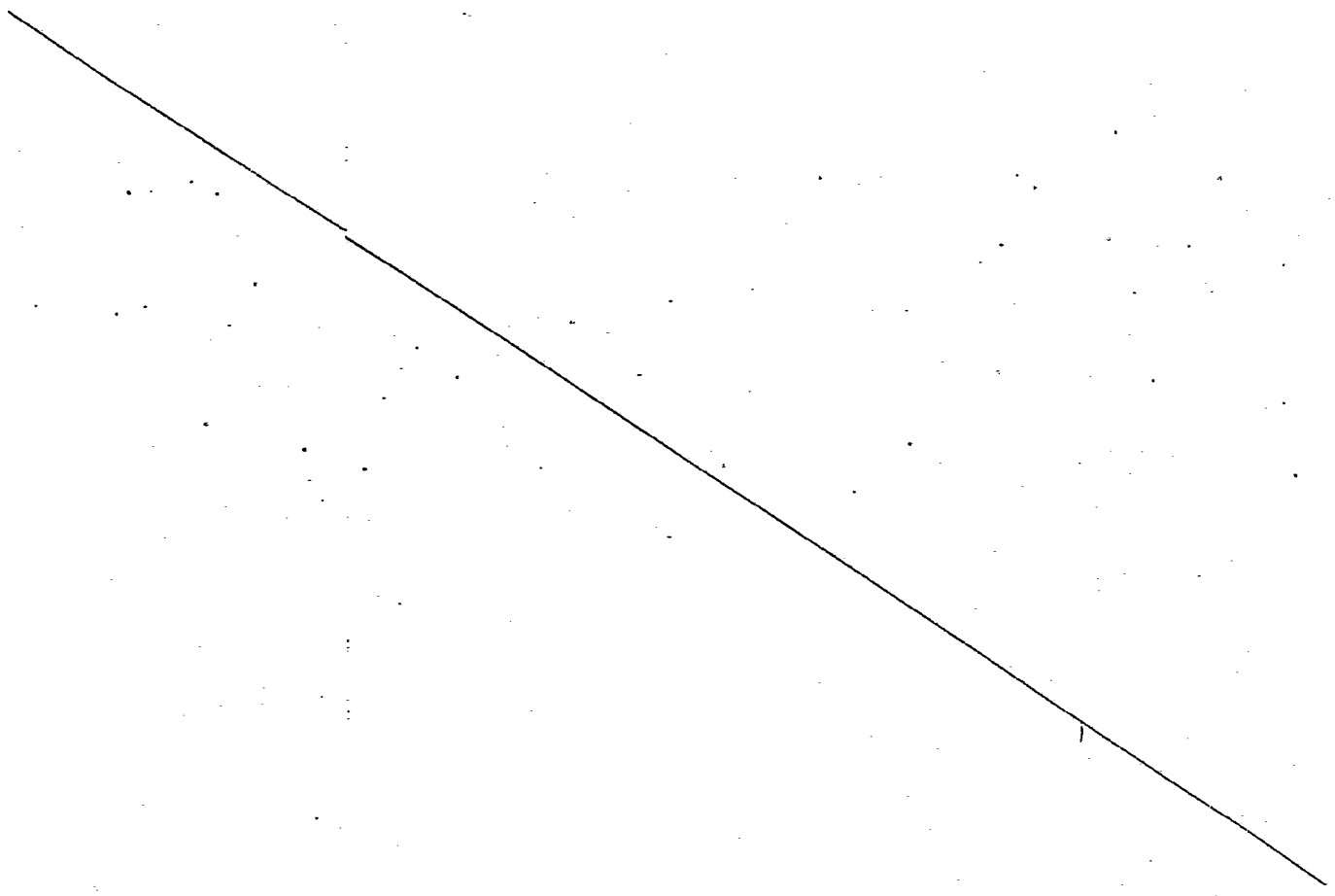
Material No.	1	2	3	4	5
% en peso de caucho soluble en ciclohexano a aproximadamente T.A.	0	2,8	4,0	3,9	4,4

LA VIII

(continuación)

3	4	5	6	7	8	9
4,0	3,9	4,5	1,1	0,6	1,3	0,6

.....
.....
.....
.....
.....
.....



El procedimiento es igual que en la Tabla I, pero no se usa carga maestra, ya que no se encuentran presentes ni negro de humo ni aceite extendedor. Los ingredientes se añaden en el orden indicado. En los materiales 1-5 el óxido de zinc se añade antes de la adición de la resina de curado fenólica, mientras que, en los materiales 6-9, el óxido de zinc se añade a la resina de curado fenólica. Los datos muestran que las propiedades de esfuerzos-deformaciones disminuyen con las cantidades crecientes de óxido de zinc cuando el óxido de zinc se añade antes de la resina de curado fenólica, pero que la cantidad de óxido de zinc tiene poco efecto sobre las propiedades de esfuerzos-deformaciones cuando el óxido de zinc se añade al final. También, los datos indican que se obtienen composiciones superiores cuando el óxido de zinc se añade al final. Tales composiciones exhiben mayores propiedades de esfuerzos-deformaciones, mejor deformación permanente a la tracción y deformación permanente a la compresión y mayor resistencia al aceite. Los datos de solubilidad indican que el orden de adición del óxido de zinc tiene un efecto significativo sobre el grado de curado del caucho. La cantidad de caucho soluble en xileno hirviente varía de 0 a 23%, dependiendo de la cantidad de óxido de zinc en las composiciones (materiales 1-5) cuando el óxido de zinc se añade antes que la resina de curado fenólica, mientras que, la cantidad de caucho soluble en el xileno hirviente es de 1% o menos del caucho en la composición de los materiales 6-9, cuando el óxido de zinc se añade al final. Los datos de solubilidad en ciclohexano a temperatura ambiente muestran también que una mayor porción del caucho es soluble en las composicio-

nes cuando el óxido de zinc está presente antes de que se añada la resina de curado fenólica. El porcentaje en peso del caucho soluble en ciclohexano se corrige para tener en cuenta la porción del caucho no curado, soluble en acetona, 0,9% en peso. Quizá la corrección deba ser mayor para tener en cuenta el ácido esteárico que podría ser extraíble en ciclohexano.

Un estudio en el cual varían las proporciones de caucho de EPDM y de polipropileno se muestra en la Tabla IX.

TABLA IX

<u>Materiales</u>	1	2	3	4	5	6
Caucho de EPDM ¹	60	50	40	30	20	10
Polipropileno ¹	40	50	60	70	80	90
SP-1056 ¹	6	5	4	3	2	1
Oxido de zinc	1,2	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2
Módulo al 100%, kg/cm ²	99	121	141	170	180	205
RTF, kg/cm ²	261	241	284	248	264	234
E, kg/cm ²	496	787	2427	3566	4872	7577
Alargamiento final, %	380	430	460	440	510	570
<u>Dureza</u>						
Shore A	89	92	98	95	97	97
Shore D	44	48	52	60	65	71
<u>Deformación permanen</u>						
te a la tracción, %	18	27	43	49	60	85
					(estrechado)	(estrechado)

TABLA IX (continuación) ...

Materiales	1	2	3	4	5	6
% en peso de muestra insoluble en xileno hirviente	62,8 (61,7)	51,7 (52,0)	44,0 (42,2)	31,4 (31,5)	21,7 (21,6)	12,0 (11,0)
% en peso de hule soluble en xileno hirviente	0	0,6	0	0,3	0,5	0

10 ¹ Igual que en la Tabla VI.

15 Las composiciones contienen solo caucho de EPDM, polipropileno, resina de curado fenólica y óxido de zinc. Las cantidades de óxido de zinc y agente de curado fenólico se varían para mantener una relación constante de agente de curado a caucho de dos partes en peso de óxido de zinc y 10 partes en peso de resina de curado fenólica por 100 partes en peso de caucho. El caucho de EPDM y el polipropileno se cargan en un mezclador Brabender a 180°C., y se mezclan a 100 rpm. Tres minutos después el polipropileno se funde, se añade la resina de curado fenólica y el mezclado se continúa durante un minuto. El óxido de zinc se añade después y el mezclado se continúa durante otros 4 minutos. La composición se separa, se lamina, se hace volver al mezclador Brabender y se mezcla durante 2 minutos más. La composición se saca de nuevo del mezclador y se transforma en láminas y se moldea por compresión a 220°C. Todas las composiciones son termoplásticas y los materiales 1-4 son elastómeros. Los materiales 5 y 6 que contie-

nen altas proporciones de polipropileno son no elastómeros, teniendo lugar estrechamiento cuando se tira de las probetas, es decir, la probeta de ensayo pasa a través de un relajamiento que evita su retorno a la forma original. Sobre el intervalo completo de proporciones, el caucho es completamente curado, siendo la cantidad de caucho soluble en xileno hirviendo menor que 1% en peso del hule presente en la composición.

En la Tabla X se ilustra una composición coloreable de la invención, que contiene un pigmento blanco (silicato de magnesio) y una composición de la invención que contiene polietileno.

TABLA X

15	Materiales	1	2
	Caucho de EPDM ¹	50	40
	Polipropileno ¹	50	-
	Polietileno ²	-	60
	Silicato de magnesio	40	-
20	Acido esteárico	0,5	0,4
	Oxido de zinc	-	0,8
	SP-1056 ¹	5,6	4,5
	Dureza, Shore D	46	44
	Módulo al 100%, kg/cm ²	133	102
25	Módulo al 300%, kg/cm ²	166	158
	RTF, kg/cm ²	190	190
	Alargamiento final, %	420	370
	Deformación permanente a		
	la tracción, %	26	32

TABLA X (continuación) ...

Material	1	2
Deformación permanente a la compresión, %	28	27
% en peso de muestra insoluble en xileno hirviente	64,0 (64,0)	46,8 (42,6)
% en peso de caucho soluble	0	0
% en peso de muestra soluble en ciclohexano a aproximadamente T.A.	0,1	0,2
¹ Igual que en la Tabla VI.		
² Polietileno de distribución de peso molecular medio, ASTM D1248-72, Tipo III, Clase A, categoría 5, índice de fusión 0,3 g/10 minutos, densidad 0,950 g/cm ³ .		
La composición del material 1 contiene (todas las partes en peso) 50 partes de caucho de EPDM, 50 partes de polipropileno, 40 partes de silicato de magnesio (calidad de carga), 0,5 partes de ácido esteárico y 5,6 partes de agente de curado fenólico, SP-1056. El procedimiento de preparación es igual que en la Tabla VIII, excepto que el silicato de magnesio está completamente dispersado antes de que se añada el agente de curado fenólico. No se requiere óxido de zinc cuando se usa el silicato de magnesio.		
Los datos de solubilidad del ciclohexano indican que el cau		

cho está totalmente curado. La composición del material 2 contiene (todas las partes en peso) 40 partes de caucho de EPDM, 60 partes de polietileno, 0,4 partes de ácido esteárico, 0,8 partes de óxido de zinc y 4,5 partes de resina de curado fenólica, SP-1056. El caucho y el polietileno se cargan en un mezclador Brabender a 180°C. y se mastican a 80 rpm. hasta que se funde el polietileno. El ácido esteárico y el agente de curado fenólico se añaden con mezclado continuo hasta que se obtiene una masa uniforme. Se añade óxido de zinc y el mezclado se continúa durante 2 minutos más allá del tiempo (aproximadamente 3-4 minutos) en que se alcanza la consistencia máxima. La composición obtenida es termoplástica y elastómera. Los datos de solubilidad indican que el caucho está totalmente curado.

En la Tabla XI se ilustran composiciones de la invención que usan diferentes activadores de curado.

TABLA XI

Materiales	1	2	3	4	5
Caucho de EPDM	50	50	50	50	50
Polipropileno	50	50	50	50	50
Acido esteárico	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
ZnO	-	0,5	-	-	-
Estearato de zinc	-	-	0,2	-	-
SnCl ₂ -2H ₂ O	-	-	-	1	1
Resina de curación fenólica	5,63 ¹	5,63 ¹	5,63 ¹	5,63 ²	5,63 ²
Dureza, Shore D	29	41	41	40	44
Módulo al 100%, kg/cm ²	72	95	93	100	102

TABLA XI (continuación) ...

Materiales	1	2	3	4	5
Módulo al 300%, kg/cm ²	-	148	140	147	137
5 RTF, kg/cm ²	70	214	212	221	190
Alargamiento final, %	100	450	470	480	470
Deformación per- manente a la trac- ción, %	57	32	32	30	32
Deformación per- manente a la com- presión, %	83	38	39	46	45
15 Hinchamiento por aceite ASTM No. 3, %	212	133	134	140	147
% en peso de mues- tra soluble en ci- clohexano a apro- ximadamente T.A.	21	2,2	1,6	0,4	0
% en peso de cau- cho soluble en ci- clohexano a apro- ximadamente T.A.	40 38,6 [†]	4,2 2,8 [†]	3,0 1,6 [†]	0,8 0 [†]	0 0
25	¹ Resina de curado de fenol halogenado igual que en la Ta- bla I.				
30	² Resina de curado de fenol no halogenada, igual que en la Tabla IV.				
19108					

El caucho de EPDM contiene 55% en peso de etileno, 40% en peso de propileno y 4,4% en peso de dicitopentadieno, y tiene una capacidad de polidispersión de 6,0. El polipropileno es igual que en la Tabla I. La resina de curado fenólica se añade al final. El material 1, un testigo, no contiene activador de curado. Las propiedades de la composición muestran que el caucho está incompletamente curado (o posiblemente se obtiene un copolímero de injerto). Esto se confirma mediante los datos de solubilidad en ciclohexano. Los materiales 2, 3 y 4 contienen óxido de zinc, estearato de zinc y cloruro estannoso, respectivamente como activadores de curado. Los datos indican que el caucho en las mezclas está esencialmente curado por completo. El porcentaje de caucho soluble en ciclohexano se corrige teniendo en cuenta que el 1,38% en peso del caucho no curado es soluble en acetona. El valor corregido es indicado por un asterisco. Los materiales 4 y 5 muestran que en lugar de la resina de curado fenólica halogenada puede utilizarse una resina de curado fenólica no halogenada cuando se utiliza cloruro estannoso como activador, y que las composiciones elastoplásticas resultantes exhiben substancialmente las mismas propiedades.

Es importante que estén presentes el o los activadores de curado y que se use la concentración apropiada; sin el activador de curado o a concentraciones impropias el caucho no se cura completamente. El curado incompleto da como resultado disminución de las propiedades de la mezcla. Las concentraciones elevadas de los activadores, especialmente cuando se añaden antes que la resina de curado fenólica, se cree que hacen que la resina de curado reac

5 cione consigo misma (homopolimerización), agotando así el agente de curado del sistema. La concentración de activador apropiada varía dependiendo del tipo de activador, la resina de curado fenólica o el caucho, el orden de adición de la resina de curado fenólica y el activador, y la temperatura de tratamiento, pero el nivel apropiado puede ser determinado fácilmente por ensayos.

10 Las composiciones de la invención en las cuales el caucho de EPDM contiene diferentes monómeros, se ilustran en la Tabla XII.

TABLA XIII

	1	2	3	4	5	6	7
<u>Caucho de EPDM</u>							
% en peso de etileno	55	55	65	55	56	70	55
Tipo de monómero	ENB	ENB	1,4HD	1,4HD	1,4HD	1,4HD	DCPD
% en peso de monómero	4,4	2,6	3,7	5,0	3,7	3,7	4,4
Capacidad de polidispersión	5,2	-	2,5	>20	19,4	8	6,0
Viscosidad Mooney (ML, 1+8 a aproximadamente 100°C.)	60	90	80	90	39	33	45
		<u>Partes en peso</u>					
10 Caucho de EPDM	50						
Polipropileno	50						
Acido esteárico	0,5						
Oxido de zinc	1	1	-	-	-	-	0,5
SnCl ₂ ·2H ₂ O	-	-	1	1	1	1	1
15 Resina de curado fenólica							
SP-1056 ¹	5,63 ¹	5,63 ¹	5,63 ²	5,63 ²	5,63 ²	5,63 ¹	5,63 ¹
SP-1045 ²							
<u>Materiales</u>							
20 Dureza, Shore D	46	44	44	44	44	49	44
Módulo al 100%, kg/cm ²	105	98	108	101	104	133	110
Módulo al 300%, kg/cm ²	166	153	178	133	160	177	169
RTF, kg/cm ²	225	247	240	209	186	250	245
Alargamiento final, %	390	480	440	500	370	460	430
25 Deformación permanente a la tracción, %	29	27	28	34	29	54	30
Deformación permanente a la compresión, %	36	36	37	30	34	41	37
Hinchamiento por aceite							
ASTM No. 3, %	114	122	116	116	130	129	122

TABLA XII

	Caucho de EPDM	1	2	3	4
	% en peso de etileno	55	55	65	55
	Tipo de monómero	ENB	ENB	1,4HD	1,4HD
5	% en peso de monómero	4,4	2,6	3,7	5,0
	Capacidad de polidispersión	5,2	-	2,5	>20
	Viscosidad Mooney (ML, 1+8 a aproximadamente 100°C.)	60	90	80	90
		<u>Partes en peso</u>			
10	Caucho de EPDM	50			
	Polipropileno	50			
	Acido esteárico	0,5			
	Oxido de zinc	1	1	-	-
	SnCl ₂ ·2H ₂ O	-	-	1	1
15	Resina de curado fenólica				
	SP-1056 ¹				
	SP-1045 ²	5,63 ¹	5,63 ¹	5,63 ²	5,63
	<u>Materiales</u>				
20	Dureza, Shore D	46	44	44	44
	Módulo al 100%, kg/cm ²	105	98	108	101
	Módulo al 300%, kg/cm ²	166	153	178	133
	RTF, kg/cm ²	225	247	240	209
	Alargamiento final, %	390	480	440	500
25	Deformación permanente a la tracción, %	29	27	28	34
	Deformación permanente a la compresión, %	36	36	37	30
	Hinchamiento por aceite				
30	ASTM No. 3, %	114	122	116	116

XII

	3	4	5	6	7
5	65	55	56	70	55
B	1,4HD	1,4HD	1,4HD	1,4HD	DGPD
2,6	3,7	5,0	3,7	3,7	4,4
-	2,5	>20	19,4	8	6,0
0	80	90	39	33	45

es en peso

1	-	-	-	-	0,5
-	1	1	1	1	1

5,63 ¹	5,63 ²	5,63 ²	5,63 ²	5,63 ¹	5,63 ¹
-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

44	44	44	44	49	44
98	108	101	104	133	110
53	178	133	160	177	169
47	240	209	186	250	245
80	440	500	370	460	430
27	28	34	29	54	30
36	37	30	34	41	37
22	116	116	130	129	122

TABLA XII (continuación)...

Material	1	2	3	4	5	6	7
5	51,3 (53,3)	52,7 (53,3)	52,9 (53,3)	50,3 53,3 51,4	51,3 (53,3)	49,8 (53,8) 52,2	50,2 (53,5) 52,9
5	2,3	1,1	0,8	5,6 2,1	3,8	6,6 4,6	6,2 5,1
10	42,3	42,1	44,7	42,5	42,1	46,5	43,6
15	5,0	4,8	3,7	7,6	6,5	4,7	6,1
20	0,3	0,8	0,9	3,1	0,9	1,3	1,3
20	1,5	1,5	1,7	5,8 1,7	1,7	2,4	2,4 1,0

TABLA XII (continuación)..

Materiales		1	2	3	4
5	% en peso de muestra insoluble en xileno hirviente	51,8 (53,3)	52,7 (53,3)	52,9 (53,3)	50,3 53,3 51,4*
	% en peso de caucho soluble en xileno hirviente	2,8	1,1	0,8	5,6 2,1*
10	% en peso de muestra insoluble en xileno a aproximadamente T.A.	42,9	42,1	44,7	42,5
	% en peso de muestra soluble en xileno a aproximadamente T.A.	5,0	4,8	3,7	7,6
20	% en peso de muestra soluble en ciclohexano a aproximadamente T.A.	0,8	0,8	0,9	3,1
	% en peso de caucho soluble en ciclohexano a aproximadamente T.A.	1,5	1,5	1,7	5,8 1,7*

A XII (continuación)...

2	3	4	5	6	7
52,7 (53,3)	52,9 (53,3)	50,3 (53,3) 51,4 ^z	51,3 (53,3)	49,8 (53,8) 52,2 ^z	50,2 (53,5) 52,9 ^z
1,1	0,8	5,6 2,1 ^z	3,8	6,6 4,6 ^z	6,2 5,1 ^z
2,1	44,7	42,5	42,1	46,5	43,6
4,8	3,7	7,6	6,5	4,7	6,1
0,8	0,9	3,1	0,9	1,3	1,3
1,5	1,7	5,8 1,7 ^z	1,7	2,4	2,4 1,0 ^z

Los materiales 1 y 2 ilustran composiciones que contienen caucho de EPDM en el que la insaturación se deriva del etiliden-norborneno (ENB). Los materiales 3-6 ilustran composiciones que contienen caucho de EPDM que contiene insaturación derivada de 1,4-hexadieno (1,4HD). El material 7 ilustra una composición que contiene caucho de EPDM que contiene insaturación derivada de diciticlopentadieno (DCPD). Las composiciones se preparan de conformidad con el procedimiento de la Tabla I, excepto que para el material 7, la temperatura en el Brabender es de 170°C. El activador de curado se añade al final en los materiales 1-6. En el material 7, el cloruro estanoso se añade antes de que se añada la resina de curado fenólica, después de lo cual se añade el óxido de zinc. El valor calculado, no corregido para el caucho insoluble, calculado suponiendo que todos los ingredientes excepto el polipropileno se hacen insolubles por curado, se muestra entre paréntesis. Los valores designados por un asterisco están corregidos como sigue: En los materiales 4 y 7, el 4,13 y 1,38% en peso del caucho no curado, respectivamente, son solubles en acetona. El caucho de EPDM no curado usado en el material 6 no contiene material soluble en acetona pero, el 2,52% en peso del caucho no curado es insoluble en ciclohexano a 50°C., lo que indica la presencia de esta cantidad del polímero de poliolefina no reticulable. Los datos muestran que todas las composiciones exhiben buenas propiedades de esfuerzos-deformaciones y que la capacidad de polidispersión del caucho no tiene efecto pronunciado sobre el grado de curado. Todas las composiciones exhiben hinchamiento por aceite y deformación permanente a la compresión satisfactorios. Los

datos de solubilidad demuestran que el caucho en todas las composiciones está completamente curado.

La capacidad de tratamiento mejorada de las composiciones de la invención es ilustrada comparando las características de extrusión de las mezclas curadas con agentes de curado fenólicos, con mezclas curadas con agentes de curado de azufre. Por ejemplo, se prepara tubería de un diámetro externo de 12,7 mm, extruyendo composiciones similares a los materiales 2 y 3 de la Tabla I, a través de una hilera de un diámetro externo de 12,7 mm x un diámetro interno de 9,53 mm (L/D 20:1) a una velocidad de salida de 381 cm/min, usando un extrusor normal Davis de un diámetro de 3,81 cm, equipado con un husillo para fines generales de L/D de 24:1 hecho funcionar a 70 rpm. El tamaño de la tubería se mantiene por medio de presión de aire interna, ligera y un enfriamiento rápido con agua. La temperatura del barril se varía sobre un intervalo de tratamiento práctico, de una temperatura suficiente para fundir completamente el polipropileno, 193°C., a una temperatura a la cual tiene lugar reducción excesiva de humos, 232°C. Se estudia también una condición de temperatura intermedia, de 216°C. Otra variable estudiada es la relación de estirado que mide la integridad de la composición por su capacidad de extensión a la temperatura de tratamiento. La relación de estirado es la relación del área del anillo de la hilera al área de sección transversal de la tubería estirada con disminución de diámetro al fallo incrementando progresivamente la velocidad de estirado. Los resultados del estudio se resumen en la Tabla XIII.

TABLA XIII

	Temperatura del Barril,		Temperatura del Barril,		Temperatura del Barril,	
	1939C	2169C	2169C	2329C	2329C	2329C
5	Sistema de curado fe-nólico		Sistema de curado fe-nólico		Sistema de curado fe-nólico	
	de azufre		de azufre		de azufre	
	197	203	218	218	232	234
10	Velocidad de Salida		Velocidad de Salida		Velocidad de Salida	
	199,5	201,8	186,0	189,0	182,5	171,2
15	Dimensiones del tubo, aproximadamente 381 cm/min. de velocidad de salida		Dimensiones del tubo, aproximadamente 381 cm/min. de velocidad de salida		Dimensiones del tubo, aproximadamente 381 cm/min. de velocidad de salida	
	12,85	12,9	12,7	12,37	12,7	12,17
	9,91	9,91	9,91	9,53	9,91	9,53
	liso	rugoso	liso	liso	liso	liso
20	Dimensiones del tubo a estirado aproximadamente máximo		Dimensiones del tubo a estirado aproximadamente máximo		Dimensiones del tubo a estirado aproximadamente máximo	
	7,7	9,68	5,46	6,15	5,46	7,11
	5,94	7,54	4,37	4,52	4,37	5,56
	3,0	1,9	>6,8†	4,1	6,8	3,7
	liso	muy rugoso fracturado	liso	rugoso	liso	muy rugoso
25	Olor		Olor		Olor	
	moderado	moderado	moderado	olor a H ₂ S	moderado	ofensivo

† límite de la máquina-sin rotura.

TABLA XIII

	Temperatura del Barril, <u>193°C</u>			Temp
	Sistema de curado fe- nólico	Sistema de curado con azufre		Sist cura nóli
5	<u>Tipo de Muestra</u> Temperatura de extrusión, °C.	197	203	2
10	<u>Velocidad de Salida</u> g./min.	199,5	201,8	1
15	<u>Dimensiones del tubo,</u> aproximadamente 381 cm/min. de velocidad <u>de salida</u> Diámetro externo, mm. Diámetro interno, mm. Aspecto	12,85 9,91 liso	12,9 9,91 rugoso	liso
20	<u>Dimensiones del tubo</u> a estirado aproxima <u>mente máximo</u> Diámetro externo, mm. Diámetro interno, mm. Relación de área Aspecto	7,7 5,94 3,0 liso	9,68 7,54 1,9 muy rugoso fracturado	liso
25	Olor	moderado	moderado	mode
30		+ límite de la máquina-sin rotura.		

ABLA XIII

Barril, <hr/> tema de ado con <hr/> fre	Temperatura del Barril, <hr/> 216°C		Temperatura del Barril, <hr/> 232°C	
	Sistema de curado fe- nólico	Sistema de curado con azufre	Sistema de curado fe- nólico	Sistema de curado con azufre
203	218	218	232	234
201,8	186,0	189,0	182,5	171,2
12,9	12,7	12,37	12,7	12,17
9,91	9,91	9,53	9,91	9,53
oso	liso	liso	liso	liso
9,68	5,46	6,15	5,46	7,11
7,54	4,37	4,52	4,37	5,56
1,9	>6,8 [‡]	4,1	6,8	3,7
rugoso aturado	liso	rugoso	liso	muy rugoso
erado	moderado	olor a H ₂ S	moderado	ofensivo
láquina-sin rotura.				

Los datos demuestran que la composición preparada con el sistema de curado fenólico es más tratable que la composición preparada con el sistema de curado de azufre. En particular, los datos demuestran que la composición curada con resina fenólica puede extruirse sobre un amplio intervalo de temperatura y permite la preparación de un amplio intervalo de tamaño del tubo como se indica por la relación de área.

La facilidad de elaboración mejorada de las composiciones de la invención se ilustra además comparando las características de extrusión de las composiciones similares a los materiales 6 y 7 de la Tabla III. Por ejemplo, se prepara una barra de 5 mm extruyendo las composiciones anteriormente mencionadas a través de una hilera de barra de 5,08 mm usando un extrusor NRM de un diámetro de 2,54 cm, equipado con un husillo para fines generales, de L/D de 16:1, hecho funcionar a 60 rpm. La temperatura del barril se varía de 180-190°C. a 210-220°C. Los resultados se muestran en la Tabla XIV. Los datos demuestran que la composición preparada con el sistema de curado fenólico puede extruirse a velocidades mayores, dando tubería con superficies más lisas que con la composición preparada con sistemas de curado de azufre.

TABLA XIV

		Temperatura del barril, 180-190°C		Temperatura del barril, 210-220°C	
		Sistema de curado fé- nólico	Sistema de curado con azufre	Sistema de curado fé- nólico	Sistema de curado con azufre
5	Tipo de muestra				
	Velocidad de salida				
10	g/min	43,5	39,2	41,5	34,1
	Aspecto superficial	liso	rugoso-nudo- so, muchas proyecciones de 0,13-0,25 mm	liso	rugoso-nudo- so, mu- chas pro- yecciones de 0,13- -0,25 mm.

20 Debe entenderse que las composiciones de la invención comprenden mezclas de resina de poliolefina y partículas suficientemente pequeñas, dispersadas, de caucho reticulado para dar composiciones fuertes, capaces de ser tratadas como termoplásticos. El tamaño de partícula de caucho promedio en números de 59 micras es satisfactorio, prefiriéndose un tamaño promedio de partícula en peso de 50 micras.

25 En composiciones más preferidas, el tamaño de partícula de caucho es de 5 micras o menos en promedio en número.

30 Aunque la invención ha sido ilustrada por ejemplos típicos, no está limitada a los mismos. Pueden hacer-

Se cambios y modificaciones de los ejemplos de la invención aquí seleccionados para fines de descripción, que no constituyan alejamientos con respecto al espíritu y alcance de la invención.

1

REIVINDICACIONES

5

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:

10

1^a.— Un procedimiento para preparar composiciones elastoplásticas que comprenden una mezcla de una resina de poliolefina cristalina termoplástica y caucho de EPDM curado, caracterizado porque comprende (1) masticar aproximadamente 25-75 partes en peso de caucho de EPDM y 75-25 partes en peso de resina de poliolefina cristalina termoplástica, por 100 partes totales en peso de caucho y resina de poliolefina, y agente de curado fenólico, en una cantidad suficiente para curar el caucho, a una temperatura suficiente para reblandecer o fundir la resina de poliolefina y durante un tiempo suficiente para obtener una mezcla homogénea; (2) añadir activador de curado mientras se continúa masticando la mezcla; y (3) continuar masticando la mezcla a la temperatura de curado hasta que el caucho se cura en un grado tal que no más de aproximadamente 5% del caucho es extraíble en xileno hirviente.

15

20

25

2^a.— El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1^a, caracterizado además porque el agente de curado fenólico es una resina de curado fenólica bromada.

30

3^a.— El procedimiento de conformidad con la

1 reivindicación 2^a, caracterizado además porque el activador de curado es óxido de zinc.

4^a.- El procedimiento de conformidad con la
reivindicación 1^a, caracterizado además porque el agente
5 de curado fenólico comprende resina de curado fenólica y
activador de curado.

5^a.- El procedimiento de conformidad con la
reivindicación 1^a, caracterizado además porque se utilizan
aproximadamente 30 a 70 partes en peso de polipropileno
10 en calidad de poliolefina y aproximadamente 30 a 70 partes
en peso de caucho, incorporándose también 5 a 300 partes
en peso de aceite extendedor por 100 partes en peso total
de polipropileno y caucho, y 20 a 100 partes en peso de
negro de humo por 100 partes del peso total de caucho y
15 aceite extendedor.

6^a.- El procedimiento de conformidad con la
reivindicación 1^a, caracterizado además porque el activador
de curado es un halogenuro metálico.

7^a.- El procedimiento de conformidad con la
20 reivindicación 1^a, caracterizado además porque el activador
de curado es un polímero donador de halógeno.

8^a.- El procedimiento de conformidad con la
reivindicación 7^a, caracterizado además porque el activador
de curado es polietileno clorosulfonado.

9^a.- El procedimiento de conformidad con la
25 reivindicación 1^a, caracterizado además porque el caucho
de EPDM es un terpolímero de etileno, propileno y etiliden-
-norborneno.

10^a.- El procedimiento de conformidad con la
30 reivindicación 1^a, caracterizado además porque se utilizan

1 también 5 a 100 partes en peso de pigmento blanco por 100 partes en peso de caucho.

11^a.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPO
SICIONES ELASTOPLASTICAS".

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

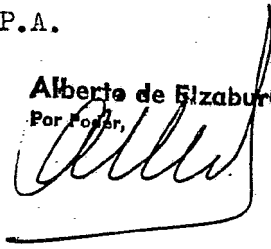
Esta Memoria consta de cincuenta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 26. ABR. 1979

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder,



15

20

25

30

23049

JL/.