

199456



199456

MEMORIA DESCRIPTIVA

PATENTE DE INVENCION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "UN PROCEDIMIENTO DE VULVANIZACION  
"DE MATERIALES DE CAUCHO".

A nombre de : INTERNATIONAL GENERAL ELECTRIC COMPANY INC.

Domiciliada en: 570 Lexington Avenue, Nueva York (EE.UU.).

Nacionalidad : NORTEAMERICANA.

(P. 765 M/F)  
(Dkt. 88040)



La presente invención concierne la vulcanización de cauchos sintéticos. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento de vulcanización de materiales de caucho, y especialmente de cauchos sintéticos, constituidos bien por copolímeros de caucho de un butadieno y acrilonitrilo, bien de polímeros de 2-clorobutadieno-1,3 (cloropreno, conocido también con el nombre de neopreno) mediante el empleo de una pequeña cantidad de un hidruro de boro como agente de vulcanización.

Los polímeros de caucho del cloropreno son vulcanizables mediante el uso de azufre o de agentes de vulcanización que contengan azufre.

Otro material polimérico que es también vulcanizable mediante azufre comprende copolímeros de butadieno, por ejemplo, butadieno-1,3 y acrilonitrilo. En este compuesto, el butadieno tiene la fórmula general  $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} = \text{CH} - \text{R}$ , en la que R es hidrógeno o metilo, por ejemplo, butadieno-1,3, 2-metil pentadieno-1,3. En este compuesto el acrilonitrilo (cianuro de vinilo) puede estar presente en grandes proporciones, por ejemplo del 10 al 90%, y preferiblemente del 15 al 60% del peso total del acrilonitrilo y butadieno.

Se ha descubierto ahora que estos dos materiales de caucho sintético, el cloropreno y el copolímero de butadieno y acrilonitrilo, pueden ser vulcanizados con una nueva clase de compuesto a temperaturas que son generalmente inferiores a las requeridas por los agentes de vulcanización corrientes y que la vulcanización de estos polímeros según la invención se traduce en ciertas ventajas, por ejemplo, en una resistencia a la tracción y en un alargamiento mejores.

Según la invención, se le incorpora al polímero una pequeña cantidad, por ejemplo, del orden del 0.01 al 3% aproximadamente en peso, de un hidruro de boro. El término "hidruro de boro" empleado en la presente Memoria y en las reivindicaciones adjuntas tiene que entenderse como incluyendo los compuestos de boro que contengan átomos de boro y de hidrógeno, por ejemplo decaborano ( $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ), hexaborano ( $\text{B}_6\text{H}_9$ ), pentaborano ( $\text{B}_5\text{H}_9$ ) y otros, así como complejos de un hidruro de boro, por ejemplo  $\text{B}_2\text{H}_5 \cdot 2\text{NH}_3$ , otros complejos de hidruros de boro con otros materiales, por ejemplo complejos de decaborano más hexametilentetramina, complejos de decaborano más p, p'-diaminodifenilmetano y otros, derivados orgánicos de hidruros de boro, por ejemplo difenil-decaborano, dimetil-diborano y otros.

199456 - 48



40 También pueden emplearse, sin por ello apartarse del alcance de la invención, otros hidruros sólidos, líquidos, etc. de boro o sus derivados.

45 Para conseguir una resistencia óptima al calor, es deseable el que la cantidad de hidruro de boro empleada como acelerador de vulcanización sea mantenida dentro de los límites fijados anteriormente. Sin embargo, también pueden emplearse mayores cantidades.

50 El modo como se pone en práctica la invención puede ser variado. Preferiblemente, se hace con la mezcla de ingredientes una masa homogénea moldeable mediante el uso de rodillos moledores de caucho. Luego, la masa molida puede ser colocada en un molde adecuado y tratada a presiones variables, por ejemplo, entre 0.17 y 1.05 Kg/mm<sup>2</sup> durante 10 - 90 minutos a temperaturas comprendidas entre unos 100 a 150° C. Estas condiciones pueden ser variadas o aumentadas según el polímero, el catalizador, la aplicación, etc.

55 Los ejemplos siguientes son dados a título de ilustración, y no ya de limitación. Todas las partes indicadas se entienden en peso.

Ejemplo 1.

60 En este ejemplo, se vulcanizó con cantidades variables de decaborano un copolímero de butadieno-1,3 y acrilonitrilo en el cual el contenido de nitrilo era del 26% aproximadamente (vendido en los Estados Unidos con el nombre comercial de "Paracril"), vulcanizándose a título de control el mismo copolímero con el tipo corriente de agentes de vulcanización de azufre empleados con este objeto. Los ingredientes descritos a continuación fueron mezclados en los rodillos diferenciales corrientes empleados para moler caucho sintético. Una fórmula típica empleada en este trabajo era la siguiente:

- 65 100 partes de copolímero de butadieno y acrilonitrilo  
45 partes de negro de humo (Thermex)  
5 partes de óxido de cinc  
70 1 parte de ácido esteárico  
1.5 partes de alquitrán  
1.5 partes de una cera (agente de lubricación)

75 En uno de los ensayos, se le añadió a esta mezcla 0.5 partes de B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> y 9.5 partes de arcilla calcinada (para reducir la inflamabilidad del B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>). Con los ingredientes anteriormente mencionados se preparó otra fórmula pero, en lugar de hidruro de boro, se añadió la mezcla corriente de aceleradores de azufre que contiene

199456

E 496



3 partes de azufre, 1.25 partes de Altax (bisulfuro de benzotiacilo) y 0.25 partes de difenilguanidina. Muestras representativas que contenían el hidruro de boro fueron curadas a una temperatura de aproximadamente 100° C., mientras que otras muestras que contenían los aceleradores de azufre fueron curadas a 150° C., que se comprobó ser la temperatura óptima con varios ensayos. El moldeo se hizo a unos 0.35 Kg/mm2 para obtener una hoja cuyas propiedades pudiesen ser investigadas. La Tabla siguiente muestra las resistencias a la tracción y los porcentajes de alargamiento de las distintas muestras.

TABLA I

	<u>Acelerador de curación</u>	<u>Temp. ° C.</u>	<u>Minutos</u>	<u>Porcentaje de alargam.</u>	<u>Res. a la tracción Kg / mm2</u>
90	B <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	100	10	800	0.91
		100	40	720	1.33
		100	80	700	1.63
	Acelerador de azufre	150	10	125	1.2485
95		150	40	100	1.3152
		150	80	80	1.2625

Ejemplo 2

En este ejemplo se prepararon distintos copolímeros de butadieno-1,3 y acrilonitrilo (omitiéndose el agente de relleno) en los cuales el contenido de acrilonitrilo variaba (por ejemplo, un 18%, 26% y 35% del peso total de este último y del butadieno). Dichos copolímeros fueron curados o vulcanizados como en el Ejemplo 1, excepto que en un caso se preparó una muestra vulcanizada empleando 100 partes del copolímero, 0.1 partes de B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> y 1.9 partes de arcilla calcinada. En el otro caso, por cada 150 partes del copolímero específico del butadieno y del acrilonitrilo empleado, se añadieron 4.5 partes de azufre, 1.9 partes de bisulfuro de benzotiacilo y 0.4 partes de difenilguanidina, vulcanizándose la mezcla a 125° C. análogamente al Ejemplo 1. Como en el Ejemplo 1, cada fórmula fué mezclada perfectamente en rodillos diferenciales de caucho hasta obtener una hoja homogénea, y las hojas respectivas fueron moldeadas a la temperatura anteriormente mencionada y a una presión de unos 0.35 Kg/mm2 en un molde capaz de producir una hoja susceptible de ser usada para el ensayo de las distintas muestras. La Tabla II siguiente muestra los porcentajes de alargamiento y las resistencias a la tracción de cada una de las muestras.

199456



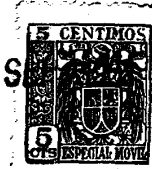
T A B L A II

	<u>Acelerador de curación</u>	<u>Porcentaje de acrilonitrilo</u>	<u>Tiempo curación minutos</u>	<u>Porcentaje alargamiento</u>	<u>Resistencia a la tracción Kgs/mm<sup>2</sup></u>
120	B <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	18	10	290	0.18
		18	40	290	0.24
		18	80	300	0.26
		26	10	600	0.33
		26	40	630	0.46
125		26	80	700	0.46
		35	10	850	0.49
		35	40	720	0.59
		35	80	590	0.50
		Acelerador de azufre	18	10	490
130		18	40	280	0.30
		18	80	300	0.21
		26	10	1000	0.34
		26	40	280	0.30
		26	80	140	0.15
135		35	10	1200	0.34
		35	40	375	0.32
		35	80	200	0.18

Ejemplo 3

En este ejemplo, se mezcló 2-clorobutadieno-1,3 polimérico (conocido con el nombre de Neopreno) con negro de humo como agente de relleno y con el acelerador de azufre corriente o con decaborano como acelerador de curación. La fórmula de estos materiales era la siguiente :

	<u>Muestra 1</u> <u>Partes</u>	<u>Muestra 2</u> <u>Partes</u>
145	Neopreno	100.0
	Reogeno (mezcla de ácido sulfónico soluble en aceite y aceite de parafina como plastificante)	2.0
150	Negro Channel (Channel Black)	75.0
	Agerite-Stalie (difenilamina heptilada como antioxidante)	2.0
	MgO	4.0
155	ZnO	5.0
	Bisulfuro de benzotiacilo (Altax)	6.75
	Acido esteárico (lubricante)	0.5



Arcilla calcinada (Whitex) - 1.9  
 $B_{10}H_{14}$  - 0.1

160 Cada una de las muestras fué molida y curada durante tiempos variables a 150° empleando el mismo procedimiento descrito en los Ejemplos 1 y 2, comprobándose en cada caso en distintos momentos durante la vulcanización los porcentajes de alargamiento y las resistencias a la tracción. La Tabla III siguiente muestra los resultados de dichos ensayos.

165

T A B L A III

Muestra nº	Tiempo de curación minutos (150° C)	Porcentaje de alargamiento	Resistencia a la tracción Kg / mm <sup>2</sup>	
170	1	10	420	0.98
		40	540	1.16
		80	410	1.12
175	2	10	520	1.30
		40	410	1.36
		80	390	1.33

175

Naturalmente, pueden añadirse sin apartarse del alcance de la invención varios agentes modificadores, como por ejemplo otros rellenos, por ejemplo bióxido de titanio, litopón, varias arcillas, óxido de hierro, etc., otros plastificantes, por ejemplo, otras gomas o resinas sintéticas o naturales.

180

La invención es útil y tiene particular aplicación en los lugares donde se usan corrientemente el acrilonitrilo de butadieno y el clorobutadieno en forma de caucho, como por ejemplo para aislamientos eléctricos, confección de prendas, fines de protección, etc. Pueden aprovecharse las ventajas derivantes de la mayor resistencia a la tracción obtenible mediante el uso de este nuevo tipo de aceleradores de vulcanización. Además, se consiguen ventajas económicas del hecho que la temperatura de vulcanización de estas dos clases de caucho puede ser reducida con evidentes ahorros en el coste.

185

190

Aun cuando los hidruros de boro son eminentemente adecuados para vulcanizar cauchos de cloropreno y acrilonitrilo de butadieno, se obtiene algún efecto de vulcanización también cuando se usa un hidruro de boro como agente de vulcanización de otros cauchos, particularmente de cauchos de estireno de butadieno y de caucho natu-

195



200 ral. Sin embargo, en el caso de estos últimos dos materiales, el efecto de vulcanización no es tan pronunciado en las condiciones mencionadas como cuando se emplea el polímero acrilonitrilo de butadieno o el polímero de cloropreno.

NOTA

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por veinte años, son los siguientes :

205 1º. Un procedimiento de vulcanización de materiales de caucho, y particularmente de materiales de caucho sintético del tipo constituido por polímeros de cloropreno o de copolímeros de butadieno y acrilonitrilo, caracterizado por añadirse al material de caucho, como agente de vulcanización, una pequeña cantidad de un hidruro de boro, 210 y preferiblemente de 0.01 a 3% en peso.

2º. Procedimiento de vulcanización de materiales de caucho según la reivindicación 1), caracterizado por ser decaborano el hidruro de boro.

215 3º. "UN PROCEDIMIENTO DE VULCANIZACIÓN DE MATERIALES DE CAUCHO", todo tal y conforme se describe en la presente Memoria descriptiva, que consta de 216 líneas.

Madrid, - 4 SEP. 1951