

AÑO

Expediente núm.

240609



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCIÓN.** **240609**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** **INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de

UNITED STATES RUBBER COMPANY, entidad, de nacionalidad

norteamericana domiciliado en Rockefeller Center, 1230

~~1230~~ Avenue of the Americas, New York, Estado ~~núm.~~ de Nueva York, EE.UU. de A.

por:

« Procedimiento de vulcanización del caucho butilo ».

Nº 6628

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

240609

Case 1434.



Memoria Descriptiva

240609

sobre:

"Procedimiento de vulcanización del caucho butilo".

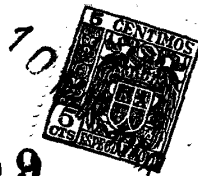
=====

Solicitante: UNITED STATES RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en Rockefeller Center, 1230 Avenue of the Americas, New York, Estado de Nueva York, EE. UU. de A.

=====

Este invento se refiere a un nuevo método para vulcanizar caucho butilo, a saber, con 2, 2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilolfenol), y al producto vulcanizado así obtenido.

5. En la patente norteamericana nº 2.701.895,



240609

- concedida a Tawney y Little, el 15 de febrero de 1955, se ha indicado ya que puede realizarse una vulcanización excelente del caucho butilo mediante 2, 6-dimetilol-4-hidrocarbilo fenoles y sus productos de autocondensación.
5. Este método perfeccionado de vulcanizar o curar el caucho butilo resulta especialmente valioso cuando se acelera por haluros de metal pesado, tal como se indica en la patente norteamericana nº 2.726.224, concedida a Peterson y Batts el 6 de diciembre de 1955.
10. Sin embargo se ha deseado proporcionar un método perfeccionado para vulcanizar el caucho butilo que funcione con rapidez suficiente para hacer innecesario el empleo de un acelerador.
- Inesperadamente, se ha comprobado que el caucho
15. butilo puede curarse o vulcanizarse rápidamente, para obtener un vulcanizado dotado de una combinación no corriente de propiedades deseables, calentando dicho caucho butilo en mezcla con 2, 2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilolfenol). Quizá el aspecto más útil y sorprendente
20. del vulcanizado perfeccionado que así se obtiene, consiste en el hecho de que los materiales textiles laminados con este vulcanizado, o análogamente incrustados en él, no experimentan tensiones indebidas. Este invento, por tanto, resulta especialmente adecuado para la fabricación
25. de cubiertas neumáticas de caucho butilo reforzadas con material textil, ya se trata de un material textil natural, tal como el algodón, o de un material textil sintético tal como el rayón o el nylon. Las cubiertas neumáticas que contienen refuerzo textil en combinación
30. con un vulcanizado de caucho butilo, en el que el agente

240609



- vulcanizador es 2, 2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilol-fenol), son notables con respecto a la ausencia de cualquier efecto de tensión sobre el refuerzo textil, tal como se presenta cuando durante la vulcanización se
5. hallan presentes sustancias de naturaleza altamente ácida, tal como los haluros metálicos. Los vulcanizados a que este invento se refiere son además notables por la "hermeticidad" del curado, susceptible de conseguirse en un tiempo de curado relativamente corto, en condiciones relativamente moderadas de curado, así como por la notable resistencia de los vulcanizados a deteriorarse al envejecer, sometidos a la influencia de factores destructivos tales como el calor, el vapor, el oxígeno y el ozono.
- 10.
15. La denominación "caucho butilo" se emplea en esta memoria en su sentido corriente para referirse a la clase conocida de cauchos sintéticos típicamente obtenidos por la copolimerización a baja temperatura de una iso-olefina con una pequeña cantidad de un
20. insaturado múlti-olefínico. Las iso-olefinas generalmente usadas tienen de 4 a 7 átomos de carbono, y se prefieren isomonoolefinas tales como el isobutileno y el 2-metil-2-buteno. El insaturado multiolefínico es generalmente una diolefina conjugada, generalmente una que tenga
25. de 4 a 8 átomos de carbono. De estas diolefinas las más importantes son el isopreno y el butadieno; otras son: el piperileno, 2, 3-dimetilbutadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno y 2,4-hexadieno. El caucho butilo contiene generalmente desde
30. 0,5 a 10% aproximadamente de diolefina copolimerizada.



240609

El copolímero básico puede modificarse, si se desea, bien agregando otros materiales copolimerizables en la preparación primitiva del copolímero, o tratando el copolímero previamente preparado, con agentes reactivos.

5. Así, el copolímero de consistencia análoga a la del caucho, de una isocolefina, tal como el isobutileno, con 0,5 a 10% de diolefina copolimerizada, tal como el isopreno, puede modificarse sustituyendo una proporción mayor o menor de la diolefina no-clorada (por ejemplo el isopreno) por una diolefina clorada (tal como el cloropreno), o bien la diolefina no-clorada puede suplementarse por diolefina clorada, en la preparación del copolímero. Análogamente, durante la preparación del copolímero, pueden hallarse presentes otros monómeros
10. modificadores tales como el cloruro de alilo o el cloruro de metalilo. El copolímero final contiene corrientemente de 0,5 a 10% del material diolefínicamente insaturado, pero el contenido de isocolefina puede variar de 80 a 99,5%, según los monómeros adicionales presentes. Si no
15. existe comonómero modificador adicional, el contenido de isocolefina asciende corrientemente desde 90 a 99,5%. Como variante, el copolímero puede modificarse sometiendo el copolímero previamente preparado a la acción de
20. halógenos, corrientemente cloro o bromo, para producir un copolímero modificado que contenga, por ejemplo, de
25. 0,2 a 10% de cloro o bromo (ver, por ejemplo, las patentes norteamericanas 2.732.354 a Morrissey y otros, del 24 de enero de 1956, 2.631.984, a Crawford y otros, del 17 de marzo de 1953; 2.700.997, a Morrissey y otros
30. del 1º de febrero de 1955, y 2.720.479 a Crawford y otros,

240609



del 11 de octubre de 1955). Los ejemplos de copolímeros de propiedades análogas a las del caucho, comercialmente asequibles, de una isocolefina con 0,5 a 10% de una diolefina, comprende el "GR-I 15", "Enjay Butyl B-11" (este último es un copolímero modificado que contiene cloro) y "Hycar 2202" (que es un copolímero modificado que contiene bromo). De aquí que las expresiones "caucho butilo", o "copolímero análogo al caucho de una isocolefina con de 0,5 a 10% de una diolefina", o expresiones análogas, tal como se usan en esta memoria se refieren a las distintas formas modificadas y conocidas del copolímero de caucho butilo así, como al copolímero no-modificado.

El caucho butilo difiere acusadamente en su comportamiento con respecto a los agentes de vulcanización, de los cauchos de grado de insaturación típicamente elevado tal como el caucho de Hevea o los cauchos sintéticos tales como el GR-S (copolímero butadieno-estireno), o GR-A (copolímero butadieno-acrilonitrilo) que en general son vulcanizables con facilidad mucho mayor. La vulcanización del caucho butilo ha planteado siempre un problema especial, y aunque es posible vulcanizar el caucho butilo con azufre y aceleradores convencionales, esta vulcanización con azufre no ha sido completamente satisfactoria para muchos fines y, por tanto, se ha proseguido la investigación para encontrar medios perfeccionados de curado del caucho butilo.

El 2,2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilolfenol) empleado como agente de vulcanización para el caucho butilo, en este invento es un material conocido



240609

(Zinke y Hamus - BER 74B 211-212 (1941)), y puede prepararse del modo siguiente (todas las partes y porcentajes son ponderales).

- Se prepara una solución clara mezclando entre sí en el orden indicado y con agitación, 4.880 partes de agua, 410 partes de hidróxido sódico (pureza 97%), 2.690 partes de 2,2'-metileno-bis-(4-clorofenol) (conocido comercialmente como "Diclorofeno") y 1.780 partes de formalina al 37%. Esta solución se calienta a unos 50°C. durante 22 horas aproximadamente y luego se enfría a la temperatura ambiente. Parte de la sal sódica del producto, precipita, y se hace precipitar en mayor cantidad añadiendo 580 partes de cloruro sódico a la mezcla rápidamente agitada. Después de un corto tiempo, la mezcla se filtra y la torta del filtro se deslíe con agua y vuelve a filtrarse. La segunda torta del filtro se agita rápidamente con 3.000 partes de agua a 50-55°C. y se acidula con ácido acético al 20% hasta un pH de 3,5 a 4, para formar, 2,2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilolfenol) en forma de un sólido color crema muy pálido, que se filtra, lava tres veces diluyéndolo en agua, y filtrándolo, y se seca al aire. Funde a 138-140°C. con descomposición. (El punto de fusión varía considerablemente de una partida a otra de producto, quizá a causa de variaciones en la pureza del Diclorofeno, o quizá debido a la sensibilidad del producto a pequeñas variaciones en el modo de observar el punto de fusión. A veces, se ha observado un punto de fusión -o punto de descomposición- tan elevado como 155°C. Así pues, el análisis del producto es en
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



240609

cuanto a la pureza, un ensayo mucho más fidedigno que el punto de fusión).

Análisis:

	Calculado para $C_{15}H_{14}O_4Cl_2$	Encontrado
5. Carbono	54,7%	56,0%
Hidrógeno	4,3%	4,3%
Cloro	21,5%	21,3%
Metilol	18,8%	18,0%

De acuerdo con este invento, el caucho butilo (categoría en la que figuran todos los copolímeros no modificados o modificados de isocolefina-diolefina antes citados) se mezcla de cualquier modo corriente y adecuado (tal como trabajando el caucho en un molino de rodillos abiertos o en un mezclador interno) con una cantidad pequeña pero apreciable de 2,2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilolfenol), suficiente para dar lugar al nivel deseado de curado, que puede variar por completo desde un precurado ligero (tal como se describe por ejemplo en las patentes norteamericanas 2.702.286-7 concedida a Iknayan y otros en 15 de febrero de 1955, o 2.756.801 concedida a Iknayan y otros, el 31 de julio de 1956), a una vulcanización completa y verdadera. El precurado ligero puede realizarse para varios fines, tal como mejorar el tratamiento o perfeccionar la dispersión de negro de humo, sílice u otras cargas en el caucho butilo, o reducir la histeresis de esas mezclas de caucho butilo-carga (al vulcanizarse a continuación), o el hacer el caucho butilo más compatible con el aceite o con otros cauchos, o proporcionar un material plástico para el cierre de pinchazos en cubiertas o cámaras neumáticas, todo ello tal como se describe en las

240609



- patentes que acaban de citarse. Este precurado ligero, puede realizarse con cantidades muy pequeñas del agente de curado de este invento, a saber 2,2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilolfenol), corrientemente menos de 2 partes en peso (por ejemplo alrededor de 0,25 por 1,9 partes aproximadamente) por 100 partes del caucho butilo. Se comprenderá que dicho ligero precurado o "chamuscado" se lleva a cabo calentando la mezcla de caucho butilo y el agente de curado presente en la cantidad especificada, junto con cualesquiera otros ingredientes deseados, a una temperatura suficiente para dar lugar a la reacción (o sea la ligera vulcanización) entre el caucho butilo y el presente agente de curado. Son generalmente adecuadas las temperaturas comprendidas entre alrededor de 125°C. y 200°C. aproximadamente, y frecuentemente se prefiere masticar o triturar la mezcla durante tal precurado. A continuación, la mezcla precurada puede vulcanizarse por completo, si se desea, utilizando bien una nueva cantidad del agente de vulcanización de este invento, o cualquier agente convencional de vulcanización para el caucho butilo (por ejemplo azufre y/o aceleradores suministradores de azufre, dinitrosobenceno, quinona dioxina, dimetilol-fenoles, etc.), corrientemente en una proporción de 2 a 15 partes.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
25. La práctica más corriente de este invento implica el curado prácticamente completo del caucho butilo por el 2,2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilolfenol) para obtener directamente un cuerpo elástico y resiliente útil para los sacos de curado, tuberías flexibles para vapor, correas transportadores, cubiertas neumáticas, montajes de caucho, células para combustible, prendas
- 30.

240609



5 de vestir protectoras y artículos análogos. Para este fin, se emplea generalmente por lo menos alrededor de 2 partes del agente de curado de este invento, por 100 partes de caucho butilo, corrientemente de unas 2 partes a 15 partes aproximadamente, y, con preferencia, de alrededor de 4 a 12 partes aproximadamente. La vulcanización se realiza, como antes se indicó, calentando la mezcla a una temperatura de, por ejemplo, unos 125° a 200°C. aproximadamente. El tiempo necesario para completar prácticamente el curado, variará en alto grado en la práctica dependiendo de factores tales como la cantidad de agente de curado a que este invento se refiere, que se emplea, la temperatura a que el procedimiento se aplica, el tamaño del artículo sometido a curado, el tipo de aparato empleado, etc. En general, puede decirse que es posible obtener curados satisfactorios con tiempos variables entre unos 2 minutos a 8 horas, aproximadamente. Se comprenderá que el tiempo necesario estará por regla general inversamente relacionado con la cantidad de agente vulcanizador a que este invento se refiere, contenido en la mezcla, y será también inversamente proporcional a la temperatura existente durante el curado.

10.

15.

20.

25. En la mezcla de caucho butilo, y del agente vulcanizador de este invento, si se desea, pueden estar presentes otros ingredientes de modificación o carga. Así, pueden hallarse presentes cargas tales como negro de humo, gredas, sílice hidratada, blanco de España, o análogos así como pigmentos y tintes, agentes de soltura del molde, agentes de insuflación, ablandado-

30.



240609

res o plastificadores, agentes de pegajosidad, etc.

51 La vulcanización puede llevarse a cabo en molde cerrado, a presión adecuada (tal como por ejemplo en el caso de cubiertas neumáticas o sacos de curado), o puede realizarse en una estufa con aire u otra atmósfera adecuada (tal como en el caso de guantes o calzado).

10. Las composiciones vulcanizables, pueden calandrarse o aplicarse de otro modo a tejidos (por ejemplo tejidos de cordones) para obtener artículos laminados tales como cubiertas neumáticas o fuelles neumáticos.

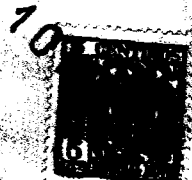
15. Si se desea, la vulcanización a que este invento se refiere puede ir precedida por un ligero precurado del caucho butilo, para cualquiera de los fines antes indicados; el precurado puede realizarse bien con el agente de curado de este invento, o por cualquier otro

20. agente convencional de curado (tal como azufre o aceleradores dados del mismo, dinitrosobenceno, quinona dioxima, dimetilol-fenoles, etc. corrientemente en la proporción de 0,25 a 1,9 partes). Los vulcanizados a

25. que este invento se refiere, especialmente si se ha llevado a cabo el precurado mencionado (y más especialmente si en el precurado se utiliza el agente de curado de este invento o un dimetilol fenol) se caracterizan frecuentemente por una histeresis desusadamente baja y la

ausencia de "esponjado" (como indican los resultados mejorados en el ensayo del flexímetro St. Joe).

30. Los ejemplos siguientes en los que todas las partes y porcentajes son ponderales, servirán para aclarar la aplicación práctica de este invento con mayor detalle.



240609

EJEMPLO 1.

5. Se muele hasta convertirla en pasta fina, en un molino para tintura, una mezcla de 100 partes del agente vulcanizador objeto de este invento, o sea 2,2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilol-fenol), 75 partes de aceite de parafina y 25 partes de Laurex (laurato bruto de cinc). (Esta pasta se preparó solamente con objeto de dispersar más fácilmente el agente de vulcanización en el caucho butilo. El agente de vulcanización
10. podría haberse empleado como tal sin el laurato de cinc, con resultados equivalentes, o podrían haberse utilizado otros métodos convencionales para dispersar el agente de vulcanización, con resultados análogos.

15. Una partida de prueba se mezcló en un molino para caucho, en la proporción de 100 partes de un tipo de caucho butilo comercialmente asequible, denominado GR-I 15 (un copolímero de isobutileno:isopreno, 98:2, según Rubber Age 74, 561 (1954) y 50 partes de negro de humo. Partes de la pasta y (excepto por el material
20. nº 4), Laurex adicional y aceite de parafina, se mezclaron a continuación con partes separadas de la partida de prueba, en el molino, para formar una serie de materiales que se diferenciaban entre sí, solamente en la cantidad de agente de curado. Las partes de estos materiales se curaron en moldes de 152 x 152 x 2,5 mm.,
25. bajo presión y sometidos a la temperatura y durante el tiempo a continuación indicados. Los materiales se enfriaron a la temperatura ambiente y luego se ensayaron de modo conveniente, como se indica para determinar el
30. grado de curado.

240609

<u>Material</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Partida de prueba de caucho butilo	150	150	150	150
Pasta de curado que contenía 2,2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilolfenol)	4	8	12	20
Laurex	2	1.5	1	-
Aceite de parafina	6	4.5	3	-

Propiedades físicas

A. curado a 153°C.

		<u>Tiempo de curado, minutos</u>			
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Resistencia a la tensión (libras/pulgada cuadrada)	30				
	60	260	650	960	1180
	120	260	920	1260	1530
	240	390	1160	1520	1710
		530	1290	1660	1750
Elongación (%)	30				
	60	500	610	550	520
	120	590	520	450	420
	240	560	440	390	310
		570	390	350	280
Módulo 300 x 100 (libras/pulgada cuadrada)	30				
	60	150	340	470	600
	120	190	320	750	990
	240	230	700	1000	1330
		320	880	1260	1630

B. Curado a 145°C.

Resistencia a la tensión (libras/pulgada cuadrada)	60				
	120	240	690	1080	1260
	240	310	980	1340	1670
		390	1220	1630	1830
Elongación (%)	60				
	120	480	620	510	480
	240	550	480	410	400
		580	410	370	340
Módulo 300 x 100 (libras/pulgada cuadrada)	60				
	120	160	370	530	670
	240	200	560	880	1080
		270	770	1130	1460



240609

5. Este ejemplo representa que el 2,2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilolfenol) cura el caucho butilo en ausencia de un acelerador. Todos estos materiales aclaran el invento. En lugar de GR-15, puede usarse de igual modo y con resultados análogos, "Enjay B-11" (caucho butilo clorado) o "Hycar 2202" (caucho butilo bromado).

EJEMPLO 2.

10. El objeto de este ejemplo es comparar la acción de curado del agente de este invento con los materiales fenólicos de curado de la técnica anterior, con y sin acelerador (o sea un haluro metálico, por ejemplo el cloruro estannoso).

Se mezclaron, curaron y ensayaron, como se indica en el ejemplo 1, los materiales siguientes .

15. Material

Partida de prueba de caucho butilo. (a)	150	150	150	150
Pasta de curado que contenía 2,2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilolfenol) (a)	12	12	-	-
Laurex	1	1	2.5	2.5
20. Aceite de parafina	3	3	7.5	7.5
Super Beckacite 1001 (agente fenólico de curación convencional) (b)	-	-	6	6
SnCl ₂ .2H ₂ O (acelerador)	-	2	-	2

(a) Indicado en el ejemplo 1.

(b) Se dice que es un producto de auto-condensación de 2,6-dimetilol-4-butilfenol terciario, o sea un "resol" preparado partiendo de 4-butilfenol terciario y formaldehído, en presencia de hidróxido sódico. Constituye un curativo convencional para caucho butilo, como se indica en las patentes antes mencionadas.

25.



240609

Propiedades físicas

A. curado a 153°C

Tiempo de,
curado,
minutos

5.	Resistencia a la tensión (libras/pulgada cuadrada)	30	960	1100	720	1390
		60	1260	1470	1210	1490
		120	1520	1580	1530	1600
		240	1660	1550	1650	1610
	Elongación (%)	30	550	450	1010	560
		60	450	390	710	510
		120	390	330	590	470
		240	350	280	520	430
10.	Módulo 300% (libras/pulgada cuadrada)	30	470	610	180	610
		60	750	940	380	730
		120	1000	1190	630	840
		240	1260	--	800	950

B. curado a 145°C.

	Resistencia a la tensión (libras/pulgada cuadrada)	60	1080	1150	750	1510
		120	1340	1340	1270	1620
		240	1630	1470	1600	1610
15.	Elongación (%)	60	510	490	930	540
		120	410	370	670	480
		240	370	320	610	460
	Módulo 300% (libras/pulgada cuadrada)	60	530	630	200	670
		120	880	930	430	820
		240	1130	1210	680	910

20. Este ejemplo acusa varias diferencias importantes entre este invento representado por el material nº 3, y los métodos anteriores de curado del caucho butilo con compuestos fenólicos, representados por los materiales nº 6-7.

25: 1. La comparación entre el material nº 3 (representativo de este invento) y el material nº 6 (que representa las indicaciones de Tawney y Little, Patente norteamericana



240609

nº 2.701.895) muestra que el nuevo agente de curado es mucho más rápido que uno de los mejores de los agentes fenólicos de curado anteriores, para el caucho butilo, cuando el último agente no está acelerado.

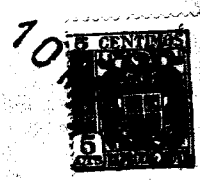
5. 2. La comparación entre los materiales nº 3 y 7 (que representa las indicaciones de Peterson y Batts, Patente norteamericana 2.726.224) muestran que el nuevo agente de curado es tan rápido, cuando no está acelerado, como uno de los mejores de los anteriores agentes fenólicos de curado, acelerado por uno de los agentes más activos, conocidos en la técnica.

10. 3. La comparación entre los materiales nº 3 y 5 muestra que el agente de curado de este invento produce resultados óptimos aun en ausencia del acelerador cloruro estannoso.

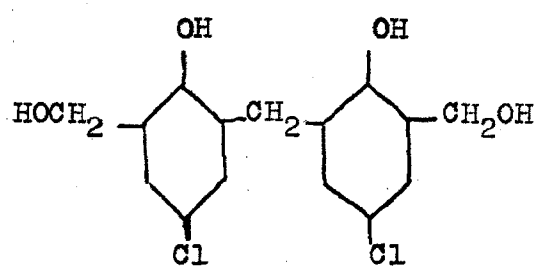
15. Así, resulta evidente que el nuevo agente de curado se comporta de modo muy diferente a los agentes descritos por Tawney y Little, y por Peterson y Batts, y es acusadamente superior, dado que se consiguen buenos curados rápidamente y sin necesidad de utilizar acelerador.

20. EJEMPLO 3.

25. El objeto de este invento es poner de relieve la escrupulosidad de la selección del agente de curado de este invento. El agente de curado a que este invento se refiere, 2,2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilolfenol) tiene la forma estructural siguiente.

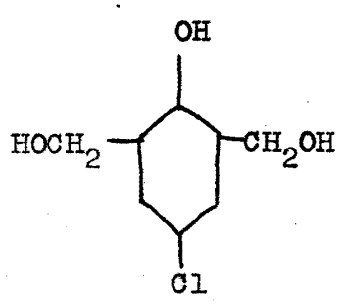


240609



(I)

5. Una sustancia íntimamente relacionada químicamente con este agente de curado es el 2,6-dimetilol-4-clorofenol, que tiene la fórmula



10.

(II)

15. Se observará que el agente vulcanizador I de este invento es muy similar al producto químico II, pero como se demostrará en este ejemplo, el producto químico II no tiene utilidad práctica como agente vulcanizador para el caucho butilo. Esto parece estar en franca contradicción con el comportamiento del producto químico II en el caucho natural (Hevea) dado que el 2,6-dimetilol-4-clorofenol, se cita por Van der Meer (Rubber Chem. Tech. 18. 856 (1945)) como agente de curado para el caucho de Hevea, Esto sirve para subrayar más aún las diferencias fundamentales en el comportamiento, en la vulcanización del caucho

20.

25. butilo y de los cauchos altamente insaturados.

240609



Se mezclaron, curaron a 153°C. y ensayaron como se indica en el ejemplo 1, los materiales siguientes:

<u>Material</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
Partida de prueba de caucho butilo (a)	150	150
5. Pasta de curado que contenía 2,2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilolfenol) (a)	12	--
2,6-dimetilol-4-clorofenol	--	6
Aceite de parafina	--	4.5
Laurex	--	1.5

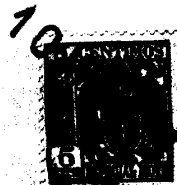
10. (a) Descrita en el ejemplo 1.

Propiedades físicas

		<u>Tiempo de curado, minutos</u>	
15. Resistencia a la tensión (libras/pulgada cuadrada)	15	720	80
	30	1150	110
	60	1580	190
	120	1610	390
Elongación (%)	15	470	660
	30	350	370
	60	300	510
	120	240	500
20. Módulo 200% (libras/pulgada cuadrada)	15	280	40
	30	480	60
	60	750	110
	120	1000	200

25. Los datos anteriores muestran que el producto químico II, 2,6-dimetilol-4-clorofenol, usado con el material nº 9, no es un agente de curado práctico para el caucho butilo, dado que las propiedades físicas conseguidas en este material, son desde luego muy pobres, en abierto contraste con el excelente efecto vulcanizador

240609



5. observado en el material nº 8, que utilizaba el producto químico I, el agente de vulcanización de este invento. Para subrayar más aún la ineficacia comparativa del 2,6-dimetilol-4-clorofenol como agente de vulcanización para el caucho butilo, se preparó otro material análogo al nº 9, pero que contenía además 1,8 partes de un energético acelerador ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Incluso con este acelerador presente, se obtuvieron propiedades físicas muy deficientes, indicadoras de una acción de curado inaceptable.

10.

EJEMPLO 4.

15. Este ejemplo aclara la aplicación práctica de este invento con una carga no carbonosa, y al mismo tiempo indica el empleo de un pre-curado ligero, (realizado con un agente de curación convencional, a saber un producto de condensación de un 2,6-dimetilol-4-hidrocabilfenol). Después del pre-curado o "chamuscado", el caucho butilo así tratado se mezcló con el agente de curado de este invento y se sometió a una vulcanización completa. Para comparación, otra parte del material pre-curado, se vulcanizó con el agente de curado fenólico convencional.

20.

25. En un mezclador Banbury, se mezcló una partida de prueba, en la proporción de 100 partes de GR-I 15, 55 partes de Hi-Sil 233 (silice hidratada finamente dividida) y 1 parte de Super Beckacite 1001. Esta partida de prueba se molió luego en el Banbury durante 10 minutos a 190,5°C. por el método de Iknayan y otros, Patente norteamericana nº 2.702.287.

30.

Se mezclaron los materiales siguientes, utilizan-

240609

do la mezcla de prueba anterior previamente tratada, se curaron a 153°C. y se ensayaron como se indica en el ejemplo 1.

	<u>Material</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
5.	Muestra de prueba caucho butilo Hi-Sil (previamente tratada)	156	156
	Pasta de curado que contenía 2,2'- (metileno-bis-(4-cloro-6-metilolfenol) (a)	12	-
	Laurex	-	1.5
	(a) Representado en el ejemplo 1.		

10.	<u>Material</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
	Aceite de parafina	-	4.5
	Super-Beckacite 1001 (agente fenólico convencional de curado)	-	6

Propiedades físicas

		<u>Tiempo de curado, minutos</u>		
15.	Resistencia a la tensión (libras/pulgada cuadrada)	30	850	210
		60	1000	530
		120	1160	850
		240	1300	1010
	Elongación (%)	30	390	1140
		60	370	760
		120	330	650
		240	320	590
20.	Módulo 300% (libras/pulgada cuadrada)	30	590	100
		60	770	200
		120	970	340
		240	1110	410

De los datos anteriores resulta evidente que el material térmicamente tratado y ulteriormente vulcanizado de acuerdo con este invento (material nº 10) era may

25.



240609

superior al material tratado térmicamente de modo análogo pero vulcanizado de modo convencional (material nº 11). Se prepararon otros materiales análogos a los nº 10 y 11, pero que se diferenciaban por contener, como acelerador, dos partes de $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como acelerador. El material de este invento conservaba su alta calidad, y el material que contenía el agente de curado convencional se mejoraba apreciablemente, pero era todavía inferior al material de este invento (con o sin el acelerador). Esto sirve para subrayar la capacidad del agente de curado de este invento para lograr sus resultados óptimos sin apelar al uso de un acelerador, en contraste con el agente de curado fenólico convencional, que requiere un acelerador para conseguir sus mejores resultados en condiciones análogas de curado.

EJEMPLO 5.

La importancia del hecho de que el agente de curado de este invento 2,2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilol-fenol) es susceptible de conseguir sus resultados óptimos sin apelar al empleo de un acelerador, reside no solo en el hecho de que el procedimiento, por este medio, se hace más sencillo y más conveniente, sino que reside también en el hecho de que el sistema de curado a que este invento se refiere permite por este medio evitar el ablandamiento indebido del refuerzo textil acoplado en el vulcanizado, como antes se indicó. Este ejemplo aclara esta última e importante ventaja.

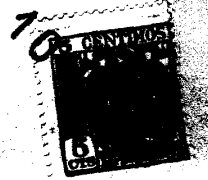
En un molino para caucho, en frío, se mezclaron los materiales siguientes que se calandraron hasta un espesor de 1,59 mm., y se cortaron en pedazos cuadrados

240609



- de 355 x 355 mm. aproximadamente. Se tendieron, sometidas a ligera tensión, 6 cordones de un material textil determinado, paralelos entre sí y casi en contacto uno con otro, sobre un pedazo de cada material. Sobre el grupo de los seis cordones se cilindró una pieza de plancha delgada de aluminio solo ligeramente más ancha y mas larga que el grupo de los cordones. Finalmente se cilindró sobre el aluminio, una segunda pieza del mismo material. Los cordones y la plancha delgada, se colocaron de tal modo que quedaron enteramente empotrados en el interior del caucho. Estos "combinados" se curaron a continuación en moldes, sometidos a presión, durante 60 minutos a 153°C. y se enfriaron a la temperatura ambiente. Uno de los combinados de cada material y de cada producto textil, se separó para el ensayo "en verde" (o sea sin envejecer). El resto se envejeció a 149°C. en una estufa de aire en circulación, durante los tiempos indicados. Luego todos los materiales, incluso los verdes, se recortaron a la temperatura ambiente hasta que quedaron expuestos los bordes de la plancha. Luego fué fácil retirar la capa superior de caucho separándola de la plancha, despegar la plancha de la capa inferior, y dejar los cordones expuestos. A menos que éstos se hubieran deteriorado casi totalmente, podían separarse fácilmente del caucho, sin estropearlos. Durante el curado y el envejecimiento, alrededor del 75% de la circunferencia de cada cordón estaba en contacto con el caucho, y el resto de la circunferencia estaba en contacto con el aluminio. Finalmente, se midió la resistencia a la rotura de cada uno de los cordones, con un aparato de
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

240609



ensayo convencional de Scott, de plano inclinado. Las cifras que figuran a continuación son las medias de cinco ensayos separados.

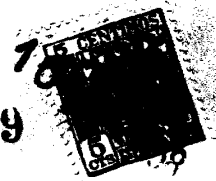
<u>Material</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
Caucho butilo (GR-I 15)	100	100
Negro de humo	50	50
Plastificador	2	2
2,2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilolfenol) (a)	6	-
Super Beckacite 1001 (agente convencional fenólico de curado)	-	4
SnCl ₂ .2H ₂ O (Acelerador)	-	1.8

<u>Cordón de nylon 66.</u>	<u>Resistencia</u>		<u>Resistencia</u>	
	<u>Libras</u>	<u>% de Original</u>	<u>Libras</u>	<u>% de Original</u>
Cordón original	27.5	100	27.5	100
Después de curado - verde	24.1	87.6	27.0	98.2
envejecido 1 hr. No ensayado	23.1		23.1	84.0
envejecido 12 hrs.	24.6	89.5	6.5	23.6
envejecido 24 hrs.	24.5	89.2	5.8	21.1
envejecido 48 hrs.	23.6	85.8	2.8	10.2
envejecido 72 hrs.	23.5	85.5	2.8	10.2
envejecido 144 hrs.	23.8	86.5	Carbonizado	0

(a) Molido en forma de polvo muy fino y directamente mezclado con el caucho butilo.

<u>Cordón de rayón.</u>	<u>% de</u>		<u>% de</u>	
	<u>Libras</u>	<u>Original</u>	<u>Libras</u>	<u>Original</u>
Cordón primitivo	29.4	100	29.4	100
Después de curado - verde	28.7	97.6	23.0	78.2
envejecido 1 hr. No ensayado	3.2		3.2	10.9
envejecido 12 hrs.	24.2	82.3	Carbonizado	0
envejecido 24 hrs.	19.8	67.3	Carbonizado	0
envejecido 48 hrs.	16.1	54.8	Carbonizado	0
envejecido 72 hrs.	13.5	45.9	Carbonizado	0
envejecido 144 hrs.	12.9	43.9	Carbonizado	0

240609



<u>Cordón de algodón</u>	<u>Libras</u>	<u>% de Original</u>	<u>Libras</u>	<u>% de Original</u>
Cordón primitivo	16.9	100	16.9	100
Después de curado - verde	15.3	90.5	17.0	100.6
envejecido 1 hr. No ensayado			7.5	44.4
envejecido 12 hrs.	13.0	76.9	Carbonizado	0
envejecido 24 horas.	12.7	75.1	Carbonizado	0
envejecido 48 hrs.	11.6	68.6	Carbonizado	0
envejecido 72 hrs.	9.5	56.2	Carbonizado	0
envejecido 144 hrs.	8.4	49.7	Carbonizado	0

Este ejemplo muestra la gran diferencia entre el agente de curado de este invento (material nº 12) y un agente convencional fenólico de curado, que necesita un acelerador para llevar a cabo un curado análogamente rápido (material nº 13) en su efecto sobre materiales textiles.

5. El nylon ha conservado casi toda su resistencia primitiva después de un prolongado envejecimiento en contacto con un material representativo de este invento, mientras que el material convencional hizo que el nylon perdiera rápidamente la resistencia y finalmente se carbonizara o sea, perdiera su resistencia por completo. El rayón viscosa y el algodón conservaron alrededor de la mitad

10. de su resistencia primitiva en el envejecimiento prolongado frente al nuevo material, mientras que se estropearon por completo incluso por un contacto de pocas horas con el material convencional. Esto muestra el efecto inesperado y extremadamente beneficioso del nuevo agente de curado, si se compara con una combinación agente fenólico convencional de curado/acelerador.

15. 20.

25. La significación práctica de los resultados obtenidos en las condiciones anteriores de curado de severidad muy superior, es que un artículo combinado, tal como una cubierta neumática con refuerzo textil, tendrá una duración muy superior sin fracaso o fallo del material textil en cuanto al ablandamiento, al

240609



usarse el agente de vulcanizado a que este invento se refiere, en contraste con el fallo probablemente rápido de una cubierta análoga vulcanizada con la combinación agente fenólico convencional de curado/acelerador.

B O T A

5.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle

10.

en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Norteamérica con fecha 11 de marzo de 1957, nº Ser. 644980, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de vulcanización del caucho" butilo"; caracterizándose por lo siguiente:

15.

20.

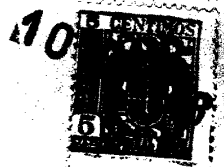
1ª.- Procedimiento de vulcanización del caucho butilo, caracterizado por comprender el calentar 100 partes de copolímero análogo al caucho de una isocolefina que tenga de 4 a 7 átomos de carbono, con una diolefina que tenga de 4 a 8 átomos de carbono; el copolímero citado contiene de 0,5 a 10% de dicha diolefina, en mezcla con de 0,25 a 15 partes de 2,2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilolfenol), a una temperatura de 125º a 200º, durante un período de 2 minutos a 8 horas, modificándose o no el copolímero citado, como anteriormente se indica.

25.

30.

2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la isocolefina

240609



es el isobutileno, y la diolefina es el isopreno.

5. 3ª.- Procedimiento, de vulcanización del caucho butilo, caracterizado por permitir la obtención de un vulcanizado que contiene 100 partes de un copolímero análogo al caucho, de una isocolefina que tenga de 4 a 7 átomos de carbono con una diolefina que contenga de 4 a 8 átomos de carbono; el copolímero citado contiene de 0,5 a 10% de dicha diolefina, y de 2 a 15 partes de 2,2'-metileno-bis-(4-cloro-6-metilolfenol).

10. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque la isocolefina es el isobutileno, y la diolefina es el isopreno.

15. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3ª o 4ª, caracterizado porque el vulcanizado contiene un refuerzo textil.

6ª.- Procedimiento de vulcanización del caucho butilo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

UNITED STATES RUBBER COMPANY.

10 MAR. 1958

J. GOMEZ ADEBB Y MADEL
P. P.