

AÑO \_\_\_\_\_

Expediente núm. \_\_\_\_\_



241469

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INTRODUCCION. 241469

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INTRODUCCION por 10 años, en España

a favor de

UNITED STATES RUBBER COMPANY., entidad, de nacionalidad

norteamericana domiciliado en Rockefeller Center, 1230

avda. Avenue of the Americas, New York, Estado ~~nuevo~~  
de Nueva York, EE.UU. de A.

por:

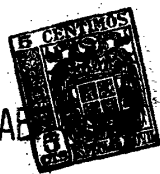
• Procedimiento para la obtención de caucho sintético vulcanizado".

Nº 7358

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

PATENTE DE INTRODUCCION

**241469**  
CLASE 615 K.



21 AB

*Memoria Descriptiva*

**241469**

sobre:

"Procedimiento para la obtención de caucho  
"sintético vulcanizado".

Solicitante:

UNITED STATES RUBBER COMPANY, entidad norteamericana,  
domiciliada en Rockefeller Center, 1230 Avenue of the  
Americas, New-York, Estado de Nueva York, Estados Unidos  
de America.

La presente invención se relaciona con un  
nuevo procedimiento de vulcanización del caucho butílico  
por medio de ciertos fenol-dialcoholes abarcando igual-  
mente la preparación de los sacos de vulcanización.

5. El caucho butílico es un caucho sintético  
comercial muy conocido, obtenido por copolimerización  
de una olefina, por lo general el isobutileno, con una  
proporción más reducida de una diolefina conjugada,  
usualmente el isopreno o el butadieno. Las isocolefinas  
10. utilizadas por lo general poseen de 4 a 7 átomos de  
carbono y se dá la preferencia a las isomonoolefinas  
tales como el isobutileno o el etil-metil-etileno.



di-

- Las olefinas utilizadas por lo general, son ordinariamente diolefinas conjugadas de cadena abierta que poseen de 4 a 8 átomos de carbono, entre las cuales se pueden mencionar además el isopropeno y el butadieno comúnmente utilizados, compuestos como el piperileno, el 2.3-dimetilbutadieno-1.3, el 1.2-dimetilbutadieno-1.3, el 1.3-dimetilbutadieno-1.3, el etilbutadieno-1.3, el 1.4-dimetilbutadieno-1.3. El caucho butílico solo contiene proporciones relativamente reducidas de dieno copolimerizado, por lo general entre 0,5 y 5%, rara vez más de 10% relativamente al peso total del elastomero. En obsequio a la comodidad y a la brevedad se designarán los diversos cauchos sintéticos posibles que pertenecen a esta clase por el término general de "caucho butílico".
- Las características de vulcanización del caucho butílico son netamente distintas de las de los otros cauchos sintéticos y del caucho natural, y los técnicos en la materia se han visto obligados a considerar que el caucho butílico presentaba un problema particular en lo que afecta a la mezcla con objeto de efectuar la vulcanización. Los problemas particulares con que se tropieza cuando se intenta vulcanizar el caucho butílico se atribuyen en gran parte a su no-saturación extremadamente reducida, en comparación con la no-saturación de los otros cauchos vulcanizables. Se observa con frecuencia que las sustancias que constituyen buenos agentes vulcanizantes para otros cauchos tienen una acción reducida o nula sobre el caucho butílico. Los problemas especiales que se presentan para la vulcanización del caucho butílico constituyen el objeto de un gran número de artículos técnicos

21 A



241469

y de patentes. Bajo uno de sus aspectos, la invención considera un nuevo perfeccionamiento en la vulcanización del caucho butílico.

- 5. Abarca igualmente la invención suministrar bolsas de vulcanización perfeccionadas. Es corriente en la fabricación de cubiertas de neumáticos, utilizar pestañas o bordes anulares hinchables, por lo general, hechos de caucho vulcanizado, denominados bolsas de vulcanización o "bolsas de agua". Esta bolsa se dispone en la cubierta neumática en bruto para ayudar a darle forma y también para colocar interiormente calor y presión a la cubierta neumática en la prensa de moldear donde se vulcaniza. Con dicho objeto, se infla la bolsa por medio de un medio fluido caliente, usualmente agua caliente
- 10. bajo presión, lo cual provoca la dilatación de la bolsa y obliga a la envoltura neumática a ceñirse exactamente al molde de vulcanización. Una vez terminada la vulcanización, se retira la bolsa de vulcanización de la envoltura neumática y se la coloca en otro neumático bruto
- 15. para volver a empezar la operación. La bolsa se utiliza, pues, de este modo cierto número de veces.

En curso de utilización, la bolsa está expuesta a cierto número de influencias muy perjudiciales que limitan claramente el número de veces que la misma puede utilizarse. Así, cada vez que se vulcaniza un neumático, se calienta la bolsa durante un tiempo prolongado a las temperaturas de vulcanización, de modo que el caucho de que está hecha la bolsa tiende a sobre-vulcanizarse. Esta condición se agrava por el

25. el hecho de que el azufre contenido en el material que

30.



- constituye el neumático bruto que se halla en contacto con la superficie de la bolsa, tiende a pasar o a difundirse en el material que constituye la bolsa y a proseguir así la vulcanización de la bolsa, con detrimento de sus propiedades físicas. El material que constituye la bolsa está sometido, igualmente, a ataque de oxidación y de reversión que disminuyen su elasticidad y su resistencia.
5. La asociación de estas condiciones perjudiciales durante el servicio, dan a la superficie de la bolsa un aspecto
10. rugoso y agrietado que se transmite directamente al interior de la cubierta neumática que se halla en curso de vulcanización. La superficie interior de esta cubierta se arruga desagradablemente y tiende mientras está en servicio a hendirse más. El deterioro del material que
15. constituye la bolsa vá progresando a medida que se vá usando hasta que queda inútil y debe desecharse.

- Con independencia de las influencias químicas perjudiciales antedichas, la bolsa está también expuesta a esfuerzos mecánicos considerables a consecuencia de los
20. movimientos de torsión y de compresión importantes que se producen a cada inserción en la cubierta neumática bruta, y también de las tracciones y de las deformaciones a las que está expuesta cuando se la retira del neumático terminado. Debido a esto se forma en un punto débil del
25. material un agujero o una hendidura durante estas operaciones y si no se descubre a tiempo se obtendrá un neumático defectuoso. Una fuga, aun la más ligera, que se produzca en la bolsa de vulcanización, podrá dar lugar a un neumático mal vulcanizado. Existe por último el
30. riesgo de que exploten las bolsas debilitadas cuando se



abra el molde de vulcanización, corriendo el riesgo de herir al operario.

5. La necesidad de desechar una bolsa de vulcanización, después de haberla utilizado cierto número de veces, representa un gasto apreciable en la fabricación de las cubiertas neumáticas, y los peritos en la materia se han esforzado por mejorar las bolsas de vulcanización para hacerlas capaces de un servicio mas perfeccionado y más prolongado.

10. La presente invención tiene por objeto, principalmente, perfeccionar las bolsas de vulcanización de caucho butílico vulcanizándolas con ayuda de un fenoldialcohol de modo que se eviten estas dificultades.

15. Tiene por objeto igualmente, proporcionar un procedimiento perfeccionado de vulcanización del caucho butílico, exento en gran parte de ciertos de los inconvenientes que presentan los procedimientos anteriores de vulcanización del caucho butílico.

20. Por último, cuando el procedimiento de la presente invención se obtienen cauchos butílicos vulcanizados, caracterizándose por calidades superiores de envejecimiento y una mejor resistencia a la sobre-vulcanización por el azufre de migración (procedente del exterior).

25. La invención está fundada sobre el descubrimiento insospechado de que el caucho butílico es fácilmente vulcanizable con ayuda de ciertos fenoldialcoholes con producción de masas vulcanizadas que presentan propiedades notablemente mejoradas.

30. Se pueden obtener fenoles dialcoholes apropiados



5. a partir de un para-alcohol-fenol y de formaldehído en presencia de una base, segun se ha descrito en las patentes norteamericanas N<sup>o</sup> 1.996.069 de 2 abril 1935 y n<sup>o</sup> 2.364.192 de 5 de Diciembre de 1944 y en otras publicaciones muy conocidas.

Carswell, en Phenoplasts, editado por Interscience Publishers New York, 1950 p.17-22, discute la formación de los fenol-dialcoholes monocíclicos y policíclicos a partir de fenoles para-sustituídos y de aldehídos.

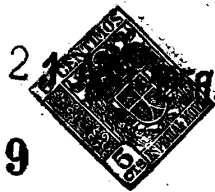
10. Se citará a título de fenol-dialcoholes monocíclicos el 2.6-dimetilol-4-butyl-(terc.)-fenol, el 2.6-dimetilol-4-octil-fenol, el 2.6-dimetilol-4 fenil-fenol, el 2.6-dimetilol-4-bencil-fenol, el 2.6-dimetilol-4.2.2-dimetil-bencil-fenol, el 2.6-dimetil-4-dodecil-fenol y el 2.6-dimetilol-4-ciclohexil-fenol.

15. Los fenol-dialcoholes policíclicos son dialcoholes polimeros que contienen en cada molécula varios restos fenólicos que pueden formarse como lo muestra Carswell, calentando el dialcohol monocíclico correspondiente.

20. Por razones de facilidad y salvo indicación en contrario el término "fenol-dialcohol" se aplicará en cuanto viene a continuación, a todos los compuestos o mezclas de compuestos antes definidos, mono o policíclicos.

25. Los fenol-dialcoholes policíclicos utilizados en la presente invención, son mezclas de los compuestos en los que Carswell menciona la formación por calentamiento de los fenol-dialcoholes monocíclicos. Se pueden utilizar en la invención los fenol-dialcoholes

30.



policíclicos individuales, pero son ,por lo general difíciles de preparar en estado puro. Es preferible utilizar mezclas de compuestos que son tan eficaces como los compuestos individuales y son mucho más económicos. Los fenol-dialcoholes preferiblemente utilizados en el invento, son aquellos en los que el sustituyente en posición para del núcleo fenólico es un radical hidrocarburo y especialmente un grupo alcoholo. Se dá particularmente preferencia a los compuestos en los que R es un radical alcoholo que contiene por lo menos cuatro átomos de carbono.

En la forma preferida del invento, el caucho butílico se vulcaniza con los fenoldialcoholes en presencia de negro de carbono. Sin embargo, el caucho butílico puede vulcanizarse igualmente en ausencia de una carga cualquiera o en presencia de cargas diferentes del negro de carbono cuando se utilizan los fenol dialcoholes policíclicos. Los productos vulcanizados fabricados sin ayuda de negro de carbono poséen propiedades interesantes aun cuando ellos son menos convenientes para ciertas aplicaciones que los productos reforzados con negro de carbono. Las materias exentas de negro de carbono se utilizan por lo general para los productos de color claro y para aquellos que no exigen ser reforzados con negro de carbono. Es sorprendente comprobar que los fenol-dialcoholes policíclicos vulcanizan el caucho butílico, aun en ausencia de negro de carbono, en razón a que los fenol-dialcoholes monocíclicos no vulcanizan prácticamente el caucho butílico en ausencia de negro de carbono. De un modo general, se dá la



preferencia a los fenol-dialcoholes policíclicos o polimeros debido a que constituyen agentes vulcanizantes más eficaces para el caucho butilico que los fenol-dialcoholes monocíclicos.

5. Una forma preferente de la invención trata de la utilización de los fenol-dialcoholes monocíclicos en forma de sus sales de cinc, que son sólidos, fáciles de pulverizar y cómodos de pesar y de manipular. Por el contrario, las cualidades comerciales brutas de los fenoles monocíclicos son, por lo general, líquidos muy viscosos o sólidos pastosos difíciles de pesar con precisión y de mantener y con frecuencia malolientes y lacrimógenos.

10. En la ejecución del invento, el caucho butilico y el fenol-dialcohol adicionados de otros ingredientes facultativos deseados tales como: aceleradores, plastificantes, cargas o análogos, pueden mezclarse de un modo cualquiera fácil, aplicable en la industria, por ejemplo en el triturador de cilindros o en el malaxador interno. La mezcla de base de caucho butilico se pone entonces en la forma y a la dimensión deseadas y se vulcaniza a temperaturas elevadas entre 51 y 121° C. y de preferencia entre 65,5 y 93,5° C. La vulcanización puede efectuarse de un modo cualquiera conocido, por ejemplo. por moldeado a presión o en un recipiente abierto dispuesto en un horno durante un tiempo conveniente, por lo general, de un cuarto de hora a veinticuatro horas, utilizándose las temperaturas más elevadas en los casos de las duraciones más cortas, entre los límites indicados. La cantidad de fenol-dialcohol utilizada en la
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- invención está comprendida de preferencia entre 4 y 15 partes en peso por 100 partes en peso de caucho butílico. Aun cuando se pueden utilizar cantidades más reducidas, por ejemplo 3 partes, se ha comprobado, por lo general que una cantidad inferior a 3 partes es insuficiente para dar prácticamente una vulcanización. También se pueden utilizar mayores cantidades de fenol-dialcohol, por ejemplo hasta 20 partes, alrededor, pero cantidades demasiado elevadas no son recomendables porque tienden a producir una sobrevulcanización y dar un producto demasiado frágil.
- 5.
- 10.

El presente procedimiento de vulcanización presenta las siguientes ventajas con relación a los procedimientos hasta ahora conocidos;

15. 1<sup>a</sup>.- Los cauchos butílicos vulcanizados por el presente procedimiento poseen una mucho mayor resistencia al envejecimiento, al aire y al vapor a elevada temperatura, que no tienen los cauchos butílicos vulcanizados con ayuda de azufre. Así, pues, las bolsas de vulcanización de caucho butílico para neumáticos vulcanizados por los fenoldialcoholes con arreglo a la presente invención, pueden utilizarse para vulcanizarse una cantidad de neumáticos cinco veces mayor que las bolsas de vulcanizar de caucho butílico vulcanizadas del modo corriente con ayuda de azufre. Estos cauchos son pues particularmente convenientes para los casos de productos que deben mantenerse durante largo tiempo a elevadas temperaturas en presencia de aire y/o de vapor de agua. Además de las bolsas de vulcanización ya mencionados, se indicarán los bloques para el montaje de motores, las tuberías
- 20.
- 25.
- 30.



flexibles de vapor, las guarniciones y correas para aparatos que trabajan en caliente, las bandas transportadoras para el transporte de materias calientes, tuberías flexibles de aire caliente, botellas de agua caliente, etc.

5. 2º.- Estos cauchos nuevos pueden utilizarse al contacto de metales tales como el cobre, la plata, etc. que son atacables por los cauchos vulcanizados con azufre.

10. 3º.- Los cauchos mezclados, pero no vulcanizados, pueden tratarse a temperaturas más elevadas sin quemar superficialmente como los cauchos vulcanizados con azufre, lo cual es particularmente conveniente para la formación de objetos por moldeado por inyección.

15. 4º.- Se sabe que el azufre libre emigra de una materia no vulcanizada a otra vulcanizada, colocada contra la primera durante la vulcanización. Esta migración provoca, por lo general, la vulcanización de la materia contigua. Resulta de ello que una bolsa de vulcanización de caucho butílico vulcanizado en su origen por medio de azufre sufre una nueva vulcanización por el suplemento

20. de azufre que emigra de las porciones contiguas del neumático cuando se vulcaniza éste. Este efecto indeseable explica parcialmente la duración útil relativamente corta de la bolsa de vulcanización que se sobre-vulcaniza progresivamente y se hace así más susceptible al envejecimiento por el calor a cada vulcanización de un neumático. Se

25. produce igualmente una migración de cierta cantidad de acelerador y de otros agentes cualesquiera de mezcla, utilizados en la vulcanización de la bolsa de vulcanización, los cuales pueden pasar con el azufre al

30. neumático, produciendo desigualdades involuntarias en



5. la vulcanización de este último. Se ha comprobado que los fenoldialcoholes utilizados en la invención, no emigran afortunadamente, al neumático contiguo y que, si emigran, no le afectan en modo alguno. El fabricante de neumáticos puede, pues, gracias a la presente invención, regular la uniformidad de la vulcanización de los neumáticos de un modo más seguro que anteriormente, a la vez que obtiene una mayor duración de servicio de las bolsas de vulcanización.

10. Este conjunto de ventajas que proporciona el presente procedimiento de vulcanización hacen el invento particularmente apropiado para la fabricación de bolsas de vulcanización. A continuación se da una buena fórmula para la fabricación de una bolsa de vulcanización:

	Partes en peso
20. GR-1 (calidad comercial de caucho butílico obtenido por copolimerización de isobutileno y de isopreno y que contiene alrededor de 2,5 % de isopreno combinado).....	100.00
"Phiblack 0" .....	60.00
Acido esteárico .....	1.00
25. "Amberol ST-137"(fenol-dialcohol)	12.00

El "Amberol ST-137" es la designación comercial de una mezcla de fenol-dialcoholes policíclicos que se obtiene probablemente con ayuda de una mol. de p-octil-



fenol, 2 mol. de formaldehido y 1 mol. de hidróxido de sodio, neutralizándose cuidadosamente la base después que ha terminado la condensación. Es un sólido resinoso.

- La mezcla antes citada se pone en forma de bolsa, de vulcanización conforme a la práctica usual, después se vulcaniza en un molde a 177° C. durante una media hora. La bolsa de vulcanización es una pestaña o borde anular cuyo contorno exterior corresponde al contorno interior de la cubierta neumática a vulcanizar: vá provista del racor usual, gracias al cual se puede introducir un fluido calentado a presión, tal como agua caliente, en la cavidad interior de la bolsa durante la vulcanización de la cubierta neumática. La bolsa puede así dilatarse, obligando a la cubierta neumática a ceñirse estrechamente a las superficies de la cavidad del molde en el que el neumático vá vulcanizado.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se ha comprobado que la bolsa de vulcanización así obtenida es muy superior a las bolsas de vulcanización usuales en lo que respecta a su resistencia a las influencias de deterioro de que se ha hablado anteriormente. Se ha observado mediante pruebas industriales de una bolsa de vulcanización fabricada de este modo, que su duración útil es varias veces la de una bolsa fabricada con ayuda de caucho butílico vulcanizado por medio de azufre.
- 20.
- 25.

- La invención se aplica igualmente a las bolsas o colchones de vulcanización fabricados íntegramente en la prensa de vulcanizar, según se ha descrito, por ejemplo, en la patente norteamericana nº 2.296.800 del 22 de Septiembre de 1942. Unas bolsas de vulcanización por
- 30.



21 AB

241469

- 13 -

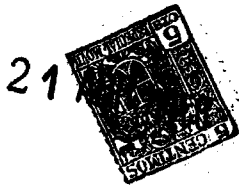
sección o bolsas de vulcanización rechapadas, pueden fabricarse tambien con ayuda de las composiciones del invento.

5. Los ejemplos siguientes ilustran diversos aspectos de la invención. Las partes están tomadas en peso.

EJEMPLO 1 - Se mezclan las materias siguientes, en el triturador de cilindros, se las vulcaniza en placas durante 90 minutos a 195° C. y se las comprueba a la temperatura ambiente.

10.	Materia	A-1	A-2	B.	C.	D.	E.
	GRI (caucho butil)	100	100	100	100	100	100
	"Philblack O"(1)	-	50	50	50	50	50
	2,6-dimetilol-4-butyl (t.) fenol	10	-	2	4	6	8
15.	Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	2,45	4,9	26,6	82,6	98	97,3
	Alargamiento %	90	-	720	540	430	340
20.	Módulo a 200% de alargamiento..	-	-	10,5	22,4	35	56
(1) Negro de horno de abrasión elevada.							

25. Este ejemplo demuestra la susceptibilidad a la vulcanización del dimetil-fenol monocíclico segun el invento, Es evidente que la cantidad óptima de agente de vulcanización está comprendida entre 6 y 8 partes y que una materia que solo contenga 2 partes se vulcaniza deficientemente. Tambien está demostrado que el fenol



dialcohol y el negro de carbono son ambos necesarios para efectuar la vulcanización del caucho butílico, con arreglo a la invención. Las materias A-1 y A-2, que solo sirven como elemento de comparación con las materias

5. B a E que ilustran la invención, se comportan como el caucho butílico no vulcanizado solo.

EJEMPLO 2.- Se efectúa la mezcla, la vulcanización y los ensayos de las materias siguientes, como en el ejemplo 1, pero con una duración de la vulcanización de 120 minutos.

10.

	F.	G.	H.
GRI .....	100	100	100
"Philblack O" .....	30	50	70
15. 2,6-dimetilol-4- butil (t.)fenol .....	6	6	6
Resistencia a la tracción (kg./cm <sup>2</sup> ) .....	79,5	79	73
Alargamiento % .....	585	550	455
20. Módulo a 200% de alargamiento (kg/cm <sup>2</sup> ) ....	13,6	24,5	30,8

Cuando la cantidad de negro de carbono aumenta, el módulo aumenta sin que se modifique apreciablemente la resistencia a la tracción. Es evidente que la cantidad de negro de carbono puede variar entre amplias límites.

25.

EJEMPLO 3.- Se fabrican las materias siguientes y se las ensaya como en el Ejemplo 1.



Materia	H.	I.	J.	K.	L.
GRI .....	100	100	100	100	100
"Philblack O" .....	70	-	-	-	-
Shawinigan Black (1)..	-	70	-	-	-
"Spheron 6" (2) .....	-	-	70	-	-
"Philblack A" (3) .....	-	-	-	70	-
"Sterling 105" (4) ...	-	-	-	-	70
2,6-dimethylol-4-butyl- (t.)fenol .....	6	6	6	6	6
Resistencia a la trac- ción (kg./cm <sup>2</sup> ) .....	73	66	82	70	71
Alargamiento % .....	455	440	505	370	530
Módulo a 200% de alar- gamiento (kg./cm <sup>2</sup> ) ...	31	35	29	34	28

(1) Negro de acetileno no reforzador.  
 (2) Negro de "carneau" de tratamiento  
 (3) Negro de horno de impulsión rápida  
 (4) Negro de homo de refuerzo.

5.

10.

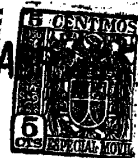
15.

20.

25.

Este ejemplo muestra que el tipo de negro de carbono utilizado en la invención no es crítico.

EJEMPLO 4.- Se mezcla, para constituir la materia M, 100 partes de GRI, 70 partes de negro de carbono y 6 partes de 2,6-dimetilol-4-butyl (terc.) fenol en el mezclador, después se divide en porciones que se vulcanizan en placa en las condiciones de duración y de temperatura indicadas. Los ensayos se efectúan a la temperatura ambiente.



	Tiempo de Vulcanización.	Duración de la vulcanización.	Resistencia a la tracción.	Alargamiento.	Módulo a 200% de alargamiento.
5/	°C.	Horas	kg/cm <sup>2</sup>	%	kg/cm <sup>2</sup>
	153	{ 1	38	690	14
		{ 3	86	460	30
		{ 6	107	380	50
		{ 16	120	320	68
10.	166	{ 1	74	470	28
		{ 3	106	400	49
		{ 6	110	310	59
		{ 16	123	280	68
15.	175	{ 1	84	450	28
		{ 3	115	350	53
		{ 6	119	310	66
	185	{ 1	108	390	43
		{ 2	108	350	54
		{ 4	116	330	59
20.	195	{ 0,5	99	410	38
		{ 1	105	380	47
		{ 2	110	340	52

Es evidente que la duración y la temperatura de vulcanización pueden variar en amplios límites en la aplicación del invento.

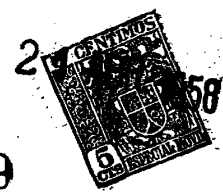


EJEMPLO 5 .- Se mezclan estas materias en un mezclador, se las vulcaniza durante 3 horas a 166° C. y se efectúan ensayos a la temperatura ambiente.

	Materia	N.	O.	P.
5.	GRI .....	100	100	100
	Negro de carbono .....	50	50	50
	4-metil-2.6-dimetilolfenol	6	-	-
	4-butil-(terc.)2.6-dimetilolfenol .....	-	6	-
10.	4-octil-2.6-dimetilolfenol..	-	-	6
	Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	38	124	135
	Alargamiento % .....	610	630	570
15.	Modulo a 200% de alargamiento (kg./cm <sup>2</sup> ) .....	12	22	24

Este ejemplo demuestra que el sustituyente en posición nuclear para, relativamente al grupo fenólico, ejerce una gran influencia sobre la actividad del dimetilol-fenol a título de agente vulcanizante, según el invento. Se vé que la actividad vulcanizante aumenta con la dimensión del grupo alcoholo en para, observación completamente insospechada en razón a que la experiencia parece indicar que, en la vulcanización del caucho de hèvea y del GR-S por los dimetilolfenoles es el grupo dimetilol el que interviene.

EJEMPLO 6.- Las materias siguientes se preparen como en el Ejemplo 1.



Se ve que el "Bardol" que es un plastificante tipo utilizado en la mezcla del caucho butílico, retarda la vulcanización segun el invento. La comparación de la materia<sup>Q</sup> con la materia S y de la materia R con la materia T demuestra que el dimetilol-fenol y su sal de cinc son ambos excelentes agentes vulcanizantes en el invento, utilizando las mismas cantidades moleculares.

Materia	H.	Q.	R.	S.	T.
GRI .....	100	100	100	100	100
10. Negro de carbono	70	70	70	70	70
2.6-dimetilol-4-butyl-(terc.)-fenol	6	6	12	-	-
15. Sal de cinc del 2.6-dimetilol-4-butyl-(t.) fenol .....	-	-	-	8	16
"Bardol" (1) .....	-	12	12	12	12
Resistencia a la tracción (kg./cm2)..	73	47	74	48	70
Alargamiento % .....	455	570	485	505	495
20. Modulo a 200% de alargamiento (kg/cm2)	31	17	32	17	30

(1) Destilado de alquitran refinado utilizado a título de plastificante.

25. EJEMPLO 7.- Se prepara una mezcla de fenol dialcoholes policíclicos del tipo utilizado en la invención, calentando el 2.6-dimetilol-4-butyl(terc.) fenol, a elevada temperatura, de modo que se obtengan principalmente los compuestos de enlace metilénico. Se



preparan tres mezclas de fenol-dialcoholes policíclicos a partir del fenol-dialcohol monocíclico a baja temperatura por calentamiento solo o en presencia, respectivamente, de un catalizador ácido y de un catalizador básico, se modo que se obtengan principalmente compuestos de puente éter metilénico. Se mezclan entre sí cada una de estas mezclas así como la mezcla similar "Amberol ST-137", con una materia cauchutosa en un mezclador de Banbury y se vulcaniza en placas durante 30 minutos a 165° C. Los ensayos se efectúan a la temperatura ambiente.

5.

Materia	U.	V.	W.	X.	Y.
GHI .....	100	100	100	100	100
Negro de carbono .....	70	70	70	70	70
Amberol ST-137 .....	6	-	-	-	-
Dialcohol elevada temperatura (neutro) (1) .....	-	6	-	-	-
Dialcohol baja temperatura n° 1 (neutro) (2) .....	-	-	6	-	-
Dialcohol baja temperatura n° 2 (ácido) (3) .....	-	-	-	6	-
Dialcohol baja temperatura n° 3 (básico) (4) .....	-	-	-	-	6
Resistencia a la tracción (kg./cm <sup>2</sup> ) .....	54	66	64	56	69
Alargamiento % .....	490	360	450	400	400
Módulo a 200% de alargamiento (kg./cm <sup>2</sup> ) .....	27	37	32	32	39

- (1) Se calienta el dialcohol monocíclico durante 18 minutos a 135-160° C. con agitación continua.
- (2) Se calienta el dialcohol monocíclico durante 50 minutos a 120-135° C. agitando continuamente.
- (3) Se calientan 100 partes de di-alcohol monocíclico, durante 51 minutos a 130-135° C. en presencia de una parte de ácido clorhídrico concentrado, con agitación continua.
- (4) Se calientan 100 partes de dialcohol monocíclico durante 28 minutos a 125-135° C. en presencia de una parte de una solución acuosa a 10% de hidróxido de sodio, con agitación continua.



Es evidente que, aun cuando la duraci3n de la vulcanizaci3n sea demasiado corta para obtener la vulcanizaci3n 3ptima de estas materias a 165° C., las cinco mezclas formadas de estos fenol-dialcoholes polic3clicos son eficaces en la vulcanizaci3n del caucho but3lico, seg3n la invenci3n.

5.

EJEMPLO 8.- Se mezclan estas materias en el mezclador de Banbury, se las vulcaniza a la temperatura y durante los tiempos indicados y se las ensaya como de costumbre.

Material	Z.	AA.	AB.	AC.	AD.	AE.	AF.	AG.
GR-I .....	100	100	100	100	100	100	100	100
Negro de carbono ....	70	70	70	70	70	70	70	70
2.4-dimetilol-4-butil (t.) fenol .....	6	6	6	6	-	-	-	-
Dialcohol polic3clico (1) .....	-	-	-	-	6	6	6	6
Temperatura de vulca- nizaci3n .....	165	165	195	195	165	165	195	195
Duraci3n de la vulca- nizaci3n (minutos) ..	30	90	30	60	30	90	30	60
Resistencia a la trac- ci3n (kg./cm <sup>2</sup> ) .....	18	52	61	73	74	117	106	127
Alargamiento % .....	560	450	460	390	410	210	340	310
M3dulo a 200% de alargamiento(kg./cm <sup>2</sup> )	14	28	28	38	37	63	58	70

(1) El fenol dialcohol n° 1 neutro de baja temperatura se ha descrito en el ejemplo 7.

Este ejemplo, demuestra que el fenol-dialcohol polic3clico vulcaniza el caucho but3lico conforme a la invenci3n, a la vez m3s r3pidamente y en mayor grado

30.



que el fenol-dialcohol monocíclico correspondiente.

EJEMPLO 9 - Se mezclan las materias AH y

AI y se las vulcaniza en placa. La

materia AH es una materia tipo destinada a la fabricación de las bolsas de vulcanización, vulcanizada clásicamente con ayuda de azufre. La materia AI es del tipo utilizado en los neumáticos; se mezcla y se la pone en placas, después se vulcaniza durante 45 minutos a 145° C.

5.

respectivamente entre placas de materias AH y AI, de modo que se muestre el efecto ejercido por la migración del agente vulcanizante y/o del acelerador procedente de la bolsa de vulcanización, en la materia para el neumático contiguo.

10.

15.

20.

25.

Materia	AH.	AI.
GR-I .....	100	100
Negro de carbono .....	70	70
Oxido de cinc .....	30	30
Acido esteárico .....	1	-
"Tuex" (1) .....	1	-
"MBE" (2) .....	0,5	-
Azufre .....	2	-
"Bardol" .....	12	12
2.6-dimetilol-4-butil- (terc.) fenol .....	-	12
Duración de la vulcaniza- ción (minutos)	45	60
Temperatura de vulcaniza- ción ° C.....	145	195



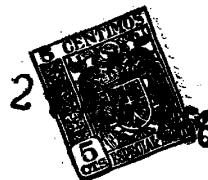
- (1) Disulfuro de tetrametil-tiuram
- (2) Mercaptobenzotiazol.

Materia	AJ.
5. Hoja ahumada .....	100
Oxido de cinc .....	40
Alquitran de pino.....	2
Acido esteárico .....	2
"BLE" (1) .....	1,5
"MBT" .....	1,5
10. Azufre .....	3,5

(1) Producto de condensación acetona-difenilamina utilizado como anti-oxidante.

15. Las propiedades físicas de AJ después de vulcanización entre unas placas de materias AH previamente vulcanizadas con azufre y AI previamente vulcanizada con fenol-dialcohol son respectivamente las siguientes:

	Con el azufre (AH)	Con el dialcohol (AI)
20. Resistencia a la tracción (kg./cm <sup>2</sup> ) .....	58	276
Alargamiento %	590	780
Modulo a 200% de alargamiento (kg./cm <sup>2</sup> ) .....	16	14



5. Este ejemplo demuestra que la materia de la bolsa vulcanizada del modo habitual perjudica netamente a las placas delgadas de la materia para neumático, en el curso de la vulcanización de ésta, mientras que la materia de la bolsa vulcanizada mediante el procedimiento según la invención, no ejerce influencia perjudicial.

10. EJEMPLO 10 .- Se efectúa una preparación tipo formada de 100 partes de GR-I, 50 partes de negro de carbono y 6 partes de fenol-dialcohol polícíclico de elevada temperatura, neutra, descrito en el ejemplo 7, y se la divide en dos partes. Se añade a una, como se indica a continuación, cierta cantidad de ácido p-clorobenzóico. Se divide cada una de las preparaciones en porciones que se vulcanizan a 165° C. durante los tiempos indicados y se efectúan los ensayos en la forma usual.

15

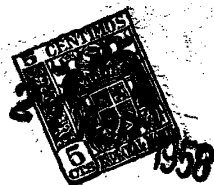
20.

25.

30.

Materia	AK.	AN	
Preparación tipo .....	156	157	
Acido p-clorobenzoico .....	-	-	
Resistencia a la tracción (kg./cm <sup>2</sup> ) .....	15 (1).....	38	59
	30 .....	59	91
	60 .....	94	113
	120 .....	109	130
	240 .....	114	132
Alargamiento % .....	15 .....	780	700
	30 .....	640	500
	60 .....	550	460
	120 .....	480	420
	240 .....	440	330
Módulo a 200% (kg./cm <sup>2</sup> )..	15 .....	13	17
	30 .....	19	29
	60 .....	24	36
	120 .....	35	48
	240 .....	46	57

(1) Duración de vulcanización en minutos.



Este ejemplo demuestra que los ácidos orgánicos ejercen una acción favorable sobre la vulcanización del Gr-I por los fenol-dialcoholes policíclicos. La comparación de la materia AN y de la materia AK demuestra que el ácido carboxílico tiene un efecto acelerador reducido o nulo, pero actúa como si se hubiera utilizado una gran cantidad de agente vulcanizante. A título de otros agentes que se comportan de un modo similar al del ácido p-clorobenzóico en la vulcanización, se pueden citar los ácidos esteárico, benzóico, salicílico y ftálico.

EjemPlo 11 - Se efectúa una preparación tipo formada de 100 partes de caucho butílico y 70 partes de negro de carbono. Se añaden a proporciones separadas de esta preparación los 2.6-dimetilol-4-R-fenoles siguientes. Se vulcanizan las preparaciones durante 240 minutos a 165° C. y se las ensaya como de costumbre.

Materia	AQ.	AR.	AS.	AT.
Preparación tipo .....	170	170	170	170
2.6-dimetilol (fenilo) ..	6	-	-	-
-4-R-fenol(bencilo) .....	-	6	-	-
(R alfa-alfa-dimetil- como bencil .....	-	-	6	-
ind) ciclohexilo .....	-	-	-	6
Resistencia a la tracción (kg./cm <sup>2</sup> ) .....	51	36	53	45
Alargamiento % .....	400	480	470	540
Modulo a 200% de alar- gamiento (kg./cm <sup>2</sup> ).....	26	21	24	20



Este ejemplo demuestra que los fenol-dialcoholes monocíclicos de sustituyente en posición 4 muy variada vulcanizan el GR-I con arreglo a la invención.

EJEMPLO 12 - Se calientan a unos 150° C.

5.

cada uno de los 2,6-dimetilol-4-R-

fenoles antedichos de modo que se les convierta en mezclas de fenol dialcoholes policíclicos. Se mezclan luego

cada una de estas mezclas en una porción separada de la preparación descrita en el ejemplo 11. Se vulcaniza como

10.

en el ejemplo 11 y se ensaya como de costumbre.

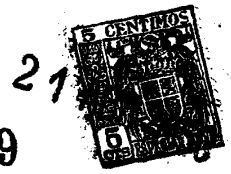
Materia	AU.	AV.	AW.	AX.
Preparación tipo .....	170	170	170	170
Fenol-dialcohol policíclico preparado a partir del mono-cíclico R, siendo lo	fenilo...	6	-	-
	bencilo...	-	6	-
	dimetil bencilo	-	-	6
	ciclohexi-cíclico R, siendo lo .....	-	-	6
Resistencia a la tracción (kg./cm2) .....	57	40	72	80
Alargamiento % .....	310	350	350	370
Modulo a 200% de alargamiento (kg./cm2) .....	33	27	36	35

Cal

25.

Este ejemplo demuestra que el sustituyente en posición 4 de los fenol-dialcoholes policíclicos puede variar ampliamente entre los límites de la invención.

La comparación de los ejemplos 11 y 12 demuestra que los fenol-dialcoholes policíclicos vulcanizan el caucho butílico en mayor grado que lo hacen



los fenol-dialcoholes monocíclicos correspondientes.

EJEMPLO 13.- Se mezclan las materias como de costumbre. La cantidad de CR-I presente en la materia AY y la cantidad de carga en las materias AZ, BA, BB, BC, BD y BE se regulan de modo que el volumen total de cada materia sea el mismo. Estas materias se vulcanizan a 165° C. durante los tiempos indicados y ensayados a la temperatura ambiente.

Materia	AY.	AZ.	BA.	BB.	BC.	BD.	BE.
GR-I .....	150	100	100	100	100	100	100
Amberol ST-137 .....	8	8	8	8	8	8	8
Negro de carbono .....	-	50	-	-	-	-	-
Blanco de España (1) .....	-	-	72	-	-	-	-
"Purecal" (2) .....	-	-	-	72	-	-	-
Arcilla "Suprex" (3) .....	-	-	-	-	72	-	-
"Sileno EF" (4) .....	-	-	-	-	-	58	-
"HI-Sil" (5) .....	-	-	-	-	-	-	54
Resistencia a la tracción (kg./cm <sup>2</sup> )							
Vulc. 60 min.	40	113	43	52	29	35	36
Vulc. 240 min.	57	141	46	85	38	48	45
Alargamiento %							
Vulc. 60 min.	1100	890	1130	1200	980	1240	1480
Vulc. 240 min.	1000	650	910	1060	870	1220	1330
Módulo 300 % (kg./cm <sup>2</sup> )							
Vulc. 60 min.	4,2	19,2	7	4,9	8,7	5,9	5,6
Vulc. 240 min.	5,25	4,2	9,4	7	12,2	8,05	6,3

- (1) Carbonato de calcio impuro
- (2) Carbonato de calcio precipitado.
- (3) Silicato de aluminio
- (4) Silicato de calcio
- (5) Silice hidratada



Este ejemplo demuestra que, contrariamente a la materia A del ejemplo I un fenol-dialcohol policíclico vulcaniza el caucho butílico de un modo satisfactorio en ausencia de una carga cualquiera y en presencia de cargas tipo que no están formadas de carbono. Es también evidente que, aun cuando estas cargas varían en cuanto a su acción sobre las propiedades de las materias vulcanizadas, el negro de carbono es considerablemente superior a una cualquiera de ellas.

5.

N O T A

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, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España: "Procedimiento para la obtención de caucho sintético vulcanizado"; caracterizándose por lo siguiente:

10.

15.

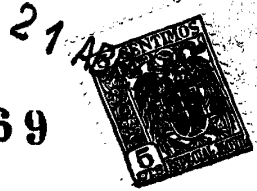
1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de caucho sintético vulcanizado, caracterizándose porque se prepara un copolímero cauchutoso formado con una proporción principal de una isocolefina y una proporción más reducida de una diolefina conjugada vulcanizada con ayuda de un fenol-dialcohol.

20.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizándose porque la bolsa de vulcanización se forma con un reborde anular elástico destinado a ceñirse al contorno interior de una cubierta

25.

30.



5. neumática y formando una cavidad que se infla por medio de un medio fluido de modo que obligue a la cubierta neumática a ceñirse a la forma del molde, estando constituida la referida bolsa por un copolímero cauchutoso formado en su mayor parte por una isocolefina y en proporción más reducida de una diolefina conjugada, vulcanizada con ayuda de un fenol-dialcohol.

10. 3<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque se calienta un copolímero cauchutoso formado de una proporción principal de una isocolefina y de una proporción más reducida de una diolefina conjugada mezclada con un fenol-dialcohol.

15. 4<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de caucho sintético vulcanizado"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 ABR 1958  
UNITED STATES RUBBER COMPANY.

J. GOMEZ ACEGO Y MODET  
P. P.