

AÑO 1958

Expediente núm.



245571

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE INVENCIÓN**

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

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

a favor de

MONTECAPINI, Società Generale per l'Industria  
Mineraria e Chimica, de nacionalidad

italiana domiciliado en MILAN (Italia)

calle de via de Filippo Turati, núm. 18

por:

«PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PRODUCTOS ELASTOMERICOS MEJORADOS»,

Nº 11363

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES



2 45571

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE PRODUCTOS ELASTOMÉ-  
RICOS MEJORADOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI,  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domici-  
liada en MILÁN (Italia), via Filippo Turati No. 18.

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos productos con-  
sistentes en caucho reforzado con fibras textiles obtenidas de  
polímeros de alfa-olefinas, en particular de polipropileno.

- En solicitudes anteriores hemos descrito como es posi-  
ble obtener fibras que tengan propiedades muy buenas a partir  
de polímeros substancialmente isotácticos de alfa-olefinas. En  
particular, del polipropileno isotáctico es posible obtener fi-  
bras que tienen una resistencia a la tracción de hasta 7 g/den,  
un alargamiento a la rotura de 20 a 30%, buena elasticidad, fle-  
xibilidad, resistencia a la fatiga y estabilidad térmica. Las
- 5.
- 10.



2 45571

fibras de polipropileno, tanto solas como mezcladas con otras fibras naturales y sintéticas, son muy adecuadas para la fabricación de cuerdas, telas y similares.

5. En el caso de varios tipos de artículos manufacturados de caucho natural y sintético, se utiliza telas o cuerdas de algodón, rayón o nylon como agentes reforzantes; ejemplos de ellos son: cubiertas, correas de transmisión y tubos flexibles.

10. La combinación de tejidos y caucho es necesaria a fin de obtener artículos que tengan alta resistencia a la tracción, buena estabilidad dimensional bajo carga, y para mantener inalterada la elasticidad y flexibilidad del caucho vulcanizado.

15. Se ha propuesto varios tipos de fibras naturales y sintéticas como agentes reforzantes para los cauchos: no obstante, es necesario que tales fibras tengan las características correctas para que sean adecuadas. Por ejemplo es esencial que las fibras tengan una resistencia a la tracción suficientemente alta, una resistencia a la fatiga muy buena, una alta resistencia a esfuerzos bruscos, un elevado módulo de elasticidad inicial y, por encima de todo, elasticidad completa bajo las condiciones de uso.

20. El algodón y el rayón son utilizados normalmente para reforzar cauchos; estas fibras tienen un módulo de elasticidad inicial relativamente alto (40-50 g/den) pero una resistencia a la tracción tan sólo moderadamente alta, y a fin de proporcionar un buen refuerzo es necesario utilizar telas y cordones relativamente gruesos. Como resultado, los productos terminados son más grandes, y es difícil disipar el calor desarrollado cuando el artículo es sometido a la acción de esfuerzos exteriores continuamente variables (por ejemplo en el caso de neumáticos y correas de transmisión).

25. El nylon, que tiene una re-

30.

2 45571<sup>26</sup>



5. sistencia a la tracción mucho más alta, hace posible obtener buenos refuerzos sin aumentar apreciablemente el espesor. No obstante, como que el nylon tiene un módulo de elasticidad inicial bajo (aproximadamente 20 g/den), el producto bajo tensión no tiene la misma estabilidad dimensional que en el caso del algodón y del rayón.

10. Para reforzar cauchos en general, resulta que es particularmente conveniente utilizar las nuevas fibras obtenibles, según se ha descrito en solicitudes anteriores de los presentes solicitantes, a partir del polímero de propileno altamente cristalinos y lineales.

15. Las propiedades mecánicas de estas fibras, particularmente el módulo elástico inicial (35-45 g/den) que se encuentra dentro del mismo alcance que los del rayón y del algodón, y su tenacidad (5-7 g/den) que es igual a la del nilón, hacen a las mismas particularmente adecuadas para esta finalidad. Otra característica interesante de estas fibras, en lo que a su empleo como agentes reforzantes para caucho se refiere, es su elasticidad. Algunas de las características mecánicas de las fibras  
 20. utilizadas normalmente como agentes reforzantes son facilitadas en la tabla I, en comparación con las características de las fibras de polipropileno.

T A B L A I

	Resistencia a la tracción, g/den	Alargamiento a la rotura, %	Deformación permanente a 15% de alargamiento
Polipropileno	5-7	20-30	2-3
Nylon	5-7	20-25	2-3
Terylene	4-5	15-20	6-8
Rayón	2-3	15-18	8-10
Algodón	1.5-2.5	5-7	1-1.5 (+)



26 N°

2 45571

(+) La deformación permanente del algodón es determinada a un alargamiento de 5%.

De lo que antecede resulta evidente que la fibra de polipropileno es altamente elástica y, con alargamientos inferiores al 10%, puede recuperarse casi completamente.

5.

Otra característica de la fibra de polipropileno, que es de importancia en relación con su uso como reforzante, es su resistencia a los esfuerzos repetidos, ya que un artículo reforzado puede ser sometido a esfuerzos de considerable frecuencia e intensidad, sin que muestre ninguna deformación apreciable o endurecimiento progresivo, lo cual tendría por consecuencia una disminución del alargamiento a la rotura y de la característica del punto de fragilidad.

10.

En la tabla II se facilita algunas cifras de ensayos comparativos llevados a cabo sobre varias fibras bajo las mismas condiciones (frecuencia de los esfuerzos, 50 ciclos/minuto).

15.

T A B L A    I I

	Propiedades iniciales	Propiedades des- pués de 100 ci- clos. Esfuerzos compren- didos entre		Propiedades después de 100 ciclos. Esfuerzos comprendidos entre 0 y 2.5 g/den
		0 y 2.5 g/den	0 y 5 g/den	
<u>Polipropileno</u>				
Deformación permanente, %	-	0.6	2	2
Alargamiento, %	28	27	25	25
Tenacidad, g/den	6.5	6.5	6.6	6.8
<u>Nylon</u>				
Deformación permanente, %	-	1.4	Los fila- mentos se rompen du- rante el ensayo des- pués de 67. ciclos	3.2
Alargamiento, %	30	25		23
Tenacidad, g/den	5.5	5.6		5.5

2 45571 • 26



<u>Terylene</u>				
Deformación permanente, %	-	3	Los filamentos se rompen durante el ensayo al cabo de 41 ciclos	9
Alargamiento, %	16	13		11
Tenacidad, g/den	5.2	5.5		5.7

Mientras que estas propiedades mecánicas y elásticas muy buenas, junto con el bajo peso específico y coste reducido, indican que las fibras de polipropileno pueden substituir ventajosamente a las fibras utilizadas hasta ahora como reforzantes para cauchos, se esperaba que en la práctica se encontraría dificultades considerables a causa del bajo punto de fusión del polímero, el cual excluye la posibilidad de utilizar temperaturas de vulcanización más altas que 150°C, y a causa de las pobres propiedades de adherencia que presentan en general las fibras de polipropileno.

5.  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
10.

Ahora se ha encontrado que las fibras de polipropileno no sólo pueden ser utilizadas como refuerzos para los cauchos, sino que también, sorprendentemente, en un procedimiento particular que constituye uno de los objetos de la invención, se puede obtener resultados que, desde ciertos puntos de vista, son mejores que los obtenidos con otras fibras.

15.

Así, la invención proporciona un caucho vulcanizado que comprende un elastómero de hidrocarburo reforzado con fibras formadas por polímeros lineales y altamente cristalinos de alfa-olefinas, preferiblemente por polipropileno. Como elastómero se puede utilizar un copolímero substancialmente saturado, amorfo, de una alfa-olefina con otra alfa-olefina y/o con etileno. El elastómero preferido es un copolímero de etileno y propileno.

20.

2 455 71 26 NO 5



5. Es sabido que, en el caso de cauchos reforzados con tejidos o hilos, es muy importante obtener una buena adherencia entre el caucho y las fibras. En el caso de un artículo de caucho reforzado con un tejido que es sometido a esfuerzos repetidos, donde existe poca adherencia, el caucho puede resultar despegado de las fibras ya que los dos materiales, al tener módulos elásticos diferentes, tienden a sufrir una deformación distinta. Como es sabido, para obtener la adherencia máxima en los casos en que las fibras no pueden ser unidas directamente al caucho, las fibras citadas han de ser revestidas con sustancias adecuadas. Así, mientras que el algodón, por ejemplo, no requiere ningún adhesivo, en el caso del rayón y del nylon es necesario utilizar mezclas particulares, consistentes en mezclas de látex con resorcinol-formaldehído o di- o tri-isocianato.

10.

15.

Ahora se ha encontrado que en el caso del polipropileno se puede obtener una adherencia muy buena con el caucho.

Aunque el polipropileno es un producto substancialmente saturado, resulta posible, sorprendentemente, combinarlo por medio de enlaces transversales con los hidrocarburos del elastómero.

20.

Esto es hecho posible activando la reactividad de los átomos de carbono terciarios contenidos en la cadena de polímero.

25. Así, la invención proporciona un método de preparar productos elastoméricos vulcanizados, el cual comprende el co-vulcanizar un elastómero de hidrocarburo con fibras reforzantes formadas por polímeros lineales y altamente cristalinos de alfa-olefinas, para formar enlaces transversales entre el elastómero y el polímero.

30.



2 45571

26 NOV 1963

Esta activación puede ser ocasionada tanto por peróxidos utilizados como agentes de vulcanización como por la presencia de grupos peroxídicos unidos a la cadena de polipropileno.

5. Hemos encontrado que sometiendo el polímero a una peroxidación superficial después de la hilatura, el polímero no es perjudicado y, en cambio, se aumenta su capacidad para la reacción superficial y para la co-vulcanización con caucho.

10. Las fibras de polipropileno que contienen cierta cantidad de polímero amorfo (por ejemplo a causa de la presencia de polímeros estereobloque o a la cristalización incompleta del polímero isotáctico), pueden ser peroxidados no sólo en la superficie exterior del hilo, sino también en la parte exterior de los cristales que se encuentran dentro de la fibra, los cuales no son fundidos a la temperatura de peroxidación; esto es debido a la difusión del oxígeno a través del polipropileno no cristalino. De esta manera se obtiene una peroxidación relativamente profunda que, no obstante, no altera las propiedades mecánicas del hilo, que dependen de la porción cristalina. Esta peroxidación profunda, sin embargo, hace posible obtener (a la temperatura de vulcanización, a la que es posible una miscibilidad por difusión de elastómero a través del polipropileno amorfo o viceversa) una co-vulcanización del elastómero con una porción del polímero que constituye la fibra, obteniéndose de esta manera una penetración recíproca de ambos materiales, la cual puede

15. aumentar la adherencia hasta un grado inconcebible para una fibra de superficie lisa, tal como el polipropileno hilado por extrusión.

20. En particular, el polipropileno presenta un grado de adherencia muy bueno, incluso sin ayuda de adhesivos particulares, con los elastómeros de hidrocarburos, especialmente con

25.

30.



2 45571

elastómeros consistentes en polímeros y copolímeros amorfos y substancialmente saturados de alfa-olefinas, por ejemplo un copolímero de etileno y propileno tal como se ha descrito en unas patentes anteriores de la solicitante.

5. Los copolímeros obtenibles de acuerdo con dichas patentes de la solicitante, a causa de sus buenas características mecánicas y elásticas, y de su muy buena resistencia al envejecimiento, pueden ser utilizados convenientemente para producir varios tipos de artículos.

10. Hemos encontrado que se puede producir un refuerzo notable sobre cauchos obtenidos vulcanizando los polímeros y copolímeros, incorporando en ellos tejidos o cordones de polipropileno, y que el uso de estas fibras puede conducir a resultados que, desde ciertos puntos de vista, son mejores que los obtenidos con otras fibras, a condición de emplear sistemas particulares para la manufactura de los artículos.

15. En este caso la vulcanización de los artículos puede ser llevada a cabo de varias maneras, descritas en solicitudes anteriores de los solicitantes, particularmente por métodos basados en la adición de monómeros insaturados polimerizables, tanto si contienen grupos funcionales como si no, y de radicales iniciadores, que son mezclados con los polímeros y copolímeros. En estos casos el radical iniciador, que se descompone a la temperatura de vulcanización, inicia la polimerización del monómero insaturado añadido, lo que ocasiona la formación de enlaces transversales entre las cadenas del polímero.

20. Haciendo que la mezcla se adhiera a tejidos y cordones por métodos convencionales, y vulcanizando, se puede obtener una adherencia muy buena. Se puede suponer que el monómero añadido se polimeriza en contacto con el polipropileno de la fibra

25.

30.

2 4557 126 N



y el elastómero de hidrocarburo, formando así enlaces químicos entre los dos materiales.

En el caso de que pre-existan en la fibra radicales iniciadores, o bien sean introducidos en ella, tales como grupos peroxídicos o hidroperoxídicos, por métodos descritos en

5.

De esta manera la reacción de terminación de una cadena en crecimiento, puede ocurrir por acoplamiento con un radical dispuesto en una cadena de la fibra, asegurando de esta manera una perfecta adherencia entre el polímero que forma el elastómero y el que forma la fibra. En ciertos casos la adherencia puede ser mejorada si se esparce previamente sobre el tejido o cordón, una solución consistente en todos los ingredientes de la mezcla, excepto el negro de carbón. Esta operación permite que el elastómero penetre entre los hilos del tejido o rodee el cordón, obteniéndose de este modo una adherencia perfecta.

15.

20.

En la tabla III se ha relacionado los valores del poder de adherencia, determinado de acuerdo con la norma ASTM D 413-39, sobre tiras obtenidas adhiriendo un tejido de polipropileno a una lámina de un copolímero de etileno-propileno, y vulcanizando luego el conjunto.

T A B L A III

25.

Cinta de polipropileno                      Número de **los hilos**: 1.350 den.  
urdimbre: 100 filamentos/10 cm  
trama     : 50                      "             /10 cm  
Mezcla: Copolímero de etileno-propileno, 100 partes en peso, DVB, 40 partes; DCP, 7.5 partes; negro de carbón MPC (Medium Processing Channel), 25 partes; aceite Dutrex, 5 partes.

Vulcanización: 130°C durante 60 minutos.

2 4567 126 NO



	kg/cm Poder adherente
Sin ninguna solución de adhesivo	3.8
Son una solución de adhesivo: copolímero de etileno-propileno, 10 partes, DVE, 300 partes, TEPB, 0.5 partes	7.0

(DVB = Mezcla consistente en 60.5% de divinilbenceno, 15.4% de estilvinilbenceno, 24.1% de hidrocarburos arilalquílicos saturados. DVP = Peróxido de dicumilo. TEPB = Perbenzoato de butilo terciario.)

5. Aumentando la temperatura de vulcanización crece considerablemente la adherencia, ya que los polímeros estéreobloque que por lo general están presentes en el polipropileno empiezan a fundirse, favoreciendo con ello la difusión del elastómero en la fibra. En la tabla IV se ha relacionado algunos poderes adherentes determinados sobre muestras preparadas con el tejido y la mezcla de la tabla III.
- 10.

T A B L A IV

Tipo de tejido y de mezcla: ver la tabla III.

	Vulcanización		Poder adherente kg/cm
	Temperatura, °C	Tiempo, minutos	
Sin ninguna solución de adhesivo	130	60	3.8
	150	40	5.8
Con solución de adhesivo	130	60	7.0
	150	40	El caucho se rompe

15. El empleo de fibras peroxidadas superficialmente es ventajoso incluso si se utiliza otros procedimientos de vulcanización, y en general cuando se utiliza mezclas cuya vulcanización es favorecida por la presencia de iniciadores radicales.

2 45571<sup>26</sup>



Los siguientes ejemplos son facilitados para ilustrar la invención

E J E M P L O 1.

5. Se mezcla 100 partes en peso de un copolímero lineal de etileno-propileno con 40 partes de una mezcla consistente en 60.5% de divinilbenceno, 24.1% de hidrocarburos arilalkílicos saturados y 15.4% de etilvinilbenceno, y, subsiguientemente, se añade 25 partes de negro de carbón MPC, 5 partes de aceite plastificante Dutrex y 7.5 partes de peróxido de dicumilo, y  
10. el todo es mezclado durante 30 minutos a 50°C. La mezcla así preparada es aplicada a una cinta de tejido de polipropileno, consistente en una urdimbre de 5 hilos por centímetro en la dirección longitudinal y 10 hilos por centímetro en la dirección transversal, la cual es colocada luego en un molde que es calentado a 130°C durante 1 hora.  
15.

De la cinta, consistente en tejido-elastómero, obtenida por vulcanización, se corta probetas en forma de tiras rectangulares con una anchura de 1.25 cm y una longitud de 7 cm, y se determina el poder adherente expresado en kg por cm de línea de separación, de acuerdo con las normas ASTM.  
20.

Poder adherente a 20°C = 3.8 kg/cm.

Por vulcanización a temperaturas más altas, por ejemplo 150°C durante 40 minutos, el poder adherente (a 20°C) sube hasta 5.8 kg/cm.

25. E J E M P L O 2.

La mezcla preparada como en el ejemplo 1 es aplicada a una cinta de tejido de polipropileno, consistente en una urdimbre de 10 hilos por cm en la dirección longitudinal y 5 hilos por centímetro en la dirección transversal, previamente sumergida en una solución bencénica de un copolímero de etile-  
30.

2 45571<sup>26</sup>



no-propileno y secada luego para eliminar el disolvente. Después de la vulcanización a 130°C durante 1 hora bajo una presión de 70 kg/cm<sup>2</sup> el poder adherente es de 3.8 kg/cm.

E J E M P L O 3.

5. Se prepara una mezcla de adhesivo adicionando 10 partes de copolímero de etileno-propileno y 0.5 partes de perbenzoato de butilo terciario a 300 partes en peso de la mezcla de divinil-benceno con etilvinilbenceno y otros hidrocarburos, descrita anteriormente. La mezcla es aplicada a una cinta de tejido de polipropileno y la cara revestida es colocada entonces en una
10. mezcla preparada tal como en el ejemplo 1.

- Después de la vulcanización a 130°C durante 1 hora, el poder adherente es de 7 kg/cm, después de la vulcanización a 150°C durante 40 minutos, el poder adherente es superior a la
15. resistencia a la tracción del elastómero vulcanizado.

- La invención dentro de su esencialidad, puede ser desarrollado en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo
20. ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



N O T A

2 4 5 5 7 1

245571

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana número 16.932 del 27 de Noviembre de 1957.

5. 1. Procedimiento de preparar productos elastoméricos vulcanizados, el cual comprende el co-vulcanizar un elastómero de hidrocarburo con fibras reforzantes formadas por polímeros lineales y altamente cristalinos de alfa-olefinas, para formar enlaces transversales entre el elastómero y el polímero.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las fibras son formadas por polipropileno lineal y altamente cristalino.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el elastómero es un copolímero lineal, substancialmente saturado y amorfo de una alfa-olefina con otra alfa-olefina y/o con etileno.
20. 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el elastómero es un copolímero de etileno y propileno.
25. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, en el que la co-vulcanización es efectuada calentando el elastómero y las fibras en presencia de un monómero capaz de polimerizarse con un mecanismo radical y de un iniciador radical.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que las fibras son impregnadas con una solución que comprende el elastómero, el monómero polimerizable y el iniciador en un disolvente de hidrocarburo.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, en el que las fibras son peroxidadas antes de la co-vulcanización.



26 NU

2 45571

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, en el que la co-vulcanización es efectuada por calentamiento en presencia de divinilbenceno y de un peróxido orgánico.

9. Procedimiento para la fabricación de productos elastoméricos mejorados.

5.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de catorce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 26 de Noviembre de 1958

10.

MONTECATINI, Società Generale per  
l'Industria Mineraria e Chimica

p.a.

JAISE ISERN NIZALLEA  
P. P.