



254671

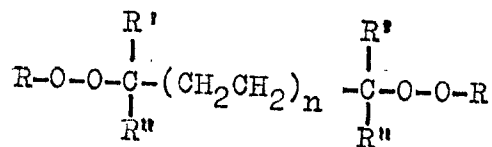
MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de patente de invención, por veinte años, para España y sus Posesiones, por UN PROCEDIMIENTO PARA LA CURACION DE MATERIALES POLIMERICOS, a favor de la razón social FOOD MACHINERY AND CHEMICAL CORPORATION de nacionalidad estadounidense, residente en Nueva York, 161 East 42nd Street (Estados Unidos).

- - - - -

La presente invención se refiere a un procedimiento para la curación de materiales poliméricos, relacionada con una nueva clase de peróxidos, y concretamente, a un procedimiento de obtención de materiales de curado o poliméricos, de enlace transversal, mediante la utilización de los compuestos siguientes:

Las nuevas combinaciones de bi(terciario-alkilperoxi)alcanos, representables por la siguiente fórmula:



(1)

en la que "n" es 1 ó 2, R es un radical alquilo terciario y

5

10

254671

31



15 R' y R'' bien radicales de hidrocarbano individuales o bien radicales alquilenos conectados para formar un radical cicloalquileno. Los radicales de hidrocarbano R' y R'' pueden ser alquilos, cicloalquilos, aralquilos o radicales de hidrocarbano arilo;

20 Los peróxidos de esta invención tienen señaladas conveniencias a consecuencia de su combinación deseable de propiedades físicas y químicas. Son resistentes al choque y estables en la composición gradual que se produce al estar almacenados. Pese a su elevado grado de estabilidad, si se les so mete a condiciones adecuadas de utilización, son catalizadores de polimerización activa y agentes de enlace transversal o curado. Además, normalmente, no comunican ni
25 olores ni sabores que se puedan objetar, tanto a los polímeros como a los productos de enlace transversal preparados con ellos. Los bi(terciario-alquilo-peroxi)-alcanos en los que R es un radical alquilo terciario que tiene de cuatro a ocho átomos de carbono, y R' y R'' son radicales alquilos primarios teniendo de uno a ocho átomos de carbono, han quedado de manifiesto como especialmente útiles en estas aplicaciones.
30

35 Los nuevos compuestos resultan particularmente de utilidad en los procesos que comprenden enlaces transversales o curado de polietileno y caucho, para transformarlos en productos de fraguado térmico. El enlace transversal o curado del caucho se denomina normalmente "vulcanización".

40 Los polietilenos comerciales comprenden aquéllos que tienen densidades de un orden de bajo a medio, entre 0,92 y 0.95 y los que tienen densidades de entre un orden medio a un orden superior, entre 0.95 y 0.98. Los materiales de densidad reducida han tenido una amplia aplicación comer-

254671

310



45 cial en aquéllos casos en que los que no representan una des-
ventaja considerable sus temperaturas, de escaso reblandeci-
miento, por debajo del punto normal de ebullición del agua.
Los polietilenos más recientes de densidad elevada útil, que
se reblandecen a temperaturas por encima del punto de ebulli-
ción del agua, han logrado vencer algunos de los inconvenien-
tes de los materiales de reblandecimiento más reducido. Sin
50 embargo, para ciertas aplicaciones tales como revestimien-
tos de alambres y similares, incluso las temperaturas de re-
blandecimiento superior de los materiales de densidad consi-
derable, no han llegado a ser satisfactorias.

55 Con ambos tipos de polietileno, se han realizado con-
siderables esfuerzos para conseguir productos terminados do-
tados de resistencias mayores al reblandecimiento de corrien-
te fría y elevada temperatura. Un procedimiento ha consisti-
do en irradiar productos de polietileno con el fin de ori-
ginar enlaces transversales de moléculas de polietileno.
60 Otro procedimiento ha sido el procurar el enlace transver-
sal o curado, del polietileno, con agentes tales como peróxi-
dos, compuestos nitrogenados y otros productos químicos ca-
paces de dejar radicales libres para promover el enlace
transversal.

70 Entre estos productos químicos se han encontrado unos
pocos peróxidos orgánicos para enlazar transversalmente al
polietileno. Sin embargo, en todos los casos surgen incon-
venientes. Por ejemplo, el peróxido de benzoil se separa en
radicales libres durante su incorporación incluso en los
75 polietilenos de escasa densidad que se reblandecen a poca
temperatura. Esto origina pérdida de peróxido, así como un
curado previo parcial o chamuscado, del polietileno. Los
agentes de enlace transversal se agostan demasiado si a

254671

31



80 las temperaturas de un proceso normal son tan activos que el polietileno pueda curar prematuramente o chamuscarse, y, por consiguiente, originar pérdidas económicas, constituyendo un riesgo de seguridad durante el proceso.

85 El dicumilperóxido puede incorporarse en muchas aplicaciones, con polietilenos de estasa densidad, sin chamuscarse. Por el contrario, si se pretende incorporarlo con polietileno de densidad elevada, tiende a reaccionar prematuramente con los polietilenos a las temperaturas elevadas que se requieran para tal incorporación, con la consiguiente pérdida de peróxido y el chamuscamiento del polietileno. Otrás peróxidos tales como el peróxido pentametilético terciario-butílico, pueden incorporarse a todos los polietilenos sin chamuscarse. Sin embargo no originan enlaces transversales de los polietilenos en condiciones útiles normales. Asimismo, varios de los peróxidos experimentan inconvenientes
90 posteriores como por ejemplo la creación de productos de polietileno curado q ue comunican un sabor muy adecuado al agua, no pudiendo, por consiguiente, aplicarse en muchos casos.

100 En el curado o vulcanización del caucho, el enlace transversal fué realizado hasta ahora principalmente con azufre y combinaciones que lo contienen. Se ha estudiado considerablemente el uso de estos materiales con miras a los productos de vulcanización del caucho, habiéndose seguido investigaciones con el mismo fin en muchos otros com--
105 puestos.

Pese al considerable trabajo llevado a cabo a este respecto, no ha sido posible eliminar ciertas propiedades perjudiciales en los productos de vulcanización del caucho. Por ejemplo, los productos de caucho coloreados en blanco



110

o en otto color ligero, vulcanizados con compuestos de azu-
fre, presentan el inconveniente de tomar un color amarillen-
to, agrietándose en su superficie cuando se les somete a la
acción de la luz solar y del calor.

115

Pese a que el oxígeno perjudica, según se sabe, al cau-
cho, se ha encontrado sin embargo, si bien en contadas oca-
siones, peróxidos orgánicos que vulcanizan el caucho. No
obstante y puesto que se necesita una gran cantidad de peró-
xido para proporcionar un buen curado, los peróxidos de
otros tiempos no pudieron tener aplicación comercial a este
respecto, pero su uso en gra n cantidad llevó hasta el flo-
recimiento superficial del producto, así como unas propieda-
des iniciales pobres y de poca duración.

120

125

Más recientemente se ha averiguado que unos pocos
peróxidos orgánicos seleccionados pueden utilizarse prácti-
camente como agentes vulcanizadores del caucho. Por ejemplo,
se ha sabido que peróxidos q ue hay peróxidos que vulcaniza-
rán satisfactoriamente al caucho y al mismo tiempo produci-
rán efectos de la decoloración superficial y su agrietamien-
to. Sin embargo los peróxidos con frecuencia aumentan los
inconvenientes de los colores en los productos de caucho,
originando también sabores reprobables al agua y a otros
líquidos que toman contacto con ellos. Esto constituye una
desventaja manifiesta, aplicado a tuberías, recipientes
etc. Hasta el momento actual no se conoce el peróxido ca-
paz de vulcanizar los productos del caucho, sin las propie-
dades de color y sabor recusables, teniendo al mismo tiempo
otras propiedades físicas de alta calidad y resistencia al
resquebrajamiento y decoloración, cuando se les somete al
calor y a la luz.

130

135

140

Un aspecto de esta invención consiste en ofrecer nue-

254671 31



vos peróxidos orgánicos que pueden utilizarse en enlaces transversales o polietileno curado, caucho y otros materiales poliméricos para dar origen a productos dotados de propiedades superiores.

145

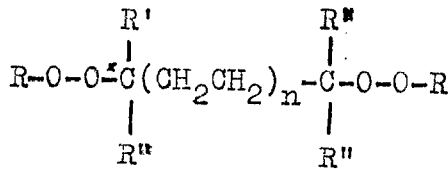
Otro aspecto de esta invención consiste en ofrecer polietileno y compuestos de caucho, conteniendo los peróxidos orgánicos nuevos y un procedimiento de curado o enlace transversal de estos compuestos, para dar origen a materiales de fraguado térmico dotados de propiedades físicas y químicas generalmente buenas, incluyendo una resistencia excelente a la decoloración y al resquebrajamiento de la superficie cuando se la somete a los rayos ultravioleta y al calor, y que al mismo tiempo no tengan olores recusables ni comuniquen sabores desagradables al agua.

150

155

Conforme a la presente invención, en ella se ofrece un procedimiento para curado o enlace transversal de materiales poliméricos tales como el polietileno o el caucho, en vista de la adición en cantidad no superior al 10% del peso del material polimérico, de un agente de curado nuevo que consiste en un alcano bi o terciario alquilperoxi, de la fórmula general:

160



165

en la que n es 1 ó 2, R es un radical alquilo terciario y R' y R'' son radicales de hidrocarbano individuales o radicales alquilenos conectados para formar un radical cicloalquileno, y después de calentar la mezcla, dar origen al curado y producir materiales de fraguado térmico dotados de propiedades superiores.

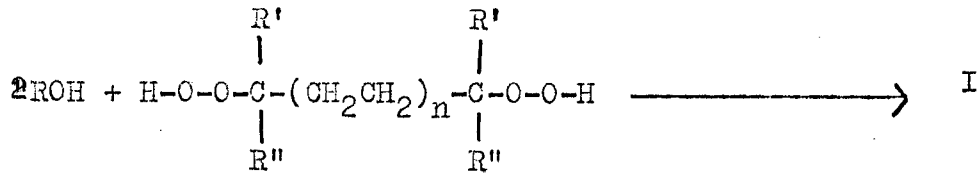
170

254671



Los nuevos peróxidos pueden prepararse ventajosamente por medio de la reacción de un alcohol terciario con un bi-hidroperóxido conveniente:

175

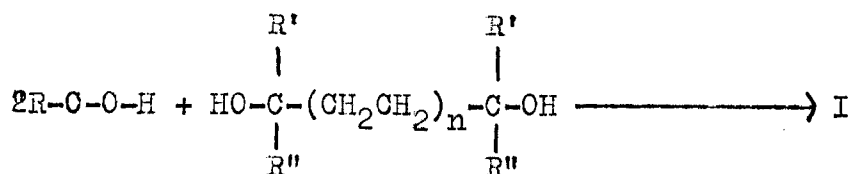


180

Los alcoholes terciarios útiles para esta reacción incluyen el butilo, amilo, octilo y decilo. Los bi-hidroperóxidos que pueden utilizarse incluyen el 2,5-dihidroperoxi-2,5-dimetilhexano; 3,6-dihidroperoxi-3,6-dimetiloctano; 1,1'-etilenobi(hidroperoxi-ciclo-hexano); así como otros bi-hidroperóxidos similares.

185

Alternativamente, los peróxidos nuevos pueden prepararse por medio de la reacción de un hidroperóxido terciario conveniente con un alcohol biterciario adecuado:



190

La reacción puede realizarse mezclando los reactivos añadiendo ácido sulfúrico ú otro ácido mineral fuerte y calentando la mezcla resultante a una temperatura de 30° á 30°C, durante un periodo de una a cuatro horas. Después de enfriarse la mezcla reactiva, se separa en una capa orgánica y en otra acuosa. La capa orgánica se recoge, se lava con álcali y se seca en un agente secador, tal como el sulfato magnésico anhidro. Cualquier exceso de alcohol o cualquier olefina secundaria pueden extraerse mediante destilación. El producto obtenido de esta manera puede utilizarse para muchos fines o, si se desea, puede purificarse posteriormente mediante destilación en el vacío.

195

200

- 8 - 254671 31



205

Los compuestos de peróxido-polietileno de esta invención son resistentes al agotamiento, con independencia de su densidad y de la temperatura de fusión del polietileno empleado. Es vista de esto, resulta sorprendente que se transformen fácilmente a la condición de enlace transversal, tal sólo sometiéndoles a temperaturas ligeramente por encima de las de los compuestos.

210

Los peróxidos normales útiles en la formación de los compuestos actuales de polietileno-peróxido y caucho peróxido son: 2,5-bi(terciario-amilperoxi)2,5-dimetilhexano; 2,5-bi(terciariobutilperoxi)-2,5-dimetilhexano; 1,1' etilenobi [1-(terciario-amilperoxi)ciclohexano]; 2,5-bi(terciario-butilperoxi)-2,5-difenilhexano; 3,6-bi(terciariobutilperoxi); 3,6-dimetiloctano; 2,7-bi(terciario-butilperoxi)2,7-dimetiloctano; 2,5-bi(terciariobutilperoxi)-2,5-diciclohexilhexano; 2,5-bi(terciario-butilperoxi)-2,5-dibenzilhexano; 8,11-bi(terciario-butilperoxi)-8,11-dimetil-octadecano; 2,5-di(2,5-dimetil-2-hexilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

215

220

Varios factores determinan la cantidad de peróxido que ha de mezclarse con el polietileno. Estos factores incluyen la extensión de los enlaces transversales deseados, la actividad del peróxido particular y las condiciones que han de emplearse en la operación de enlace transversal. Normalmente, la cantidad de peróxido empleado será aproximadamente de 0.1 á 10 partes por peso por cada 100 partes por Peso de polietileno. Preferentemente deben utilizarse de 0.5 á 3 partes de peróxido.

225

230

Los compuestos de polietileno-peróxido pueden incluir otras actividades tales como las normales que se utilizan en los compuestos plásticos. Adiciones convenientes pueden ser cargas, otros polímeros, agentes colorantes, y

254671

31D



235

cuando se desée, otros agentes de enlace transversal. Particularmente cuando se utilizan peróxidos líquidos, el peróxido puede absorberse sobre tales cargas como sílice, negro de carbón, carbonato cálcico, etc., e introducirse en el compuesto del polietileno logrado en esta forma.

240

Las composiciones actuales se preparan convenientemente mezclando mecánicamente el peróxido con el polietileno a una temperatura tal que el polietileno esté lo suficientemente blando para operar con él. Cuando se trata de polietilenos de escasa densidad, esta temperatura es de 240° a 260°F., mientras que si los polietilenos tienen una densidad considerable, la temperatura es de 275° a 315°F. Es obvio decir que cuando se trate de polietilenos dotados de densidades intermedias se combinarán también a temperaturas intermedias.

245

Dispositivos convenientes para llevar a cabo la mezcla de las composiciones, incluyen mezcladoras tipo Banbury, molinillos de dos rodillos, etc.

250

El enlace transversal de las composiciones de esta invención se lleva a efecto, frecuentemente, simultáneo a su formación en productos dotados de forma, tales como artículos moldeados, troquelados o prensados, por ejemplo alambre, cable, tuberías y esponjas. La forma y el enlace transversal pueden llevarse a cabo a una temperatura de 320° a 450°F.

255

El tiempo del curado variará entre unos pocos segundos a elevadas temperaturas para secciones delgadas, hasta una hora o más, a temperaturas más bajas para materiales más gruesos.

260

Las operaciones de curado y formación pueden, sin embargo, no realizarse simultáneamente. En algunas aplicaciones ha resultado ventajoso dar forma previamente a las composiciones y enlaces transversalmente en operación por

254671

310



265 separado. Un proceso verdaderamente útil en la formación y en el enlace transversal es el que se utiliza en el aislamiento del polietileno sobre alambres y cables. En este proceso, el polietileno combinado es expulsado a presión sobre el cable o alambre e inmediatamente después de cura sometiéndole a un baño activo a una temperatura de 350° á 450°F durante un tiempo aproximado de dos a cuatro minutos. Otros métodos corrientes para dar forma y curar los plásticos y las composiciones de caucho pueden utilizarse con los actuales compuestos de polietileno-peróxido.

275 Los cauchos que pueden vulcanizarse con los peróxidos actuales, son cauchos naturales así como los varios sintéticos preparados por medio de la polimerización de dienos conjugados y del cloropreno. Los polímeros dienos conjugados incluyen homopolímeros de tales dienos conjugados, como el butadieno, isopreno y derivados sustituidos de estos compuestos, y copolímeros de estos dienos conjugados, aislados o en conjunto, con materiales que contengan un grupo vinilo. Los compuestos útiles característicos que contienen el grupo vinilo, son acrilonitrilo, estirenos, etc. Los cauchos útiles ejemplares incluyen caucho natural, polibutadienoestireno, polibutadienoacrilonitrilo, policloropreno, polibutadieno y poliisopreno.

285 En las composiciones actuales de caucho-peróxido pueden utilizarse convenientes antioxidantes, cargas, estensores, agentes plastificantes, ablandadores, aceleradores de vulcanización, etc.; las cargas y los agentes de reforzamiento tales como el negro de carbón, óxido de bario, óxido de zinc, dióxido de titanio, etc., resultan particularmente útiles en las composiciones actuales, comunicando propiedades físicas mejores a los compuestos que las contienen.

290

254671

31



295

La cantidad de peróxido empleado en las composiciones de caucho actuales varía desde 0.1 al 10% aproximadamente y con preferencia, del 0,25 al 7% dependiendo de las condiciones que han de emplearse en la vulcanización y de las propiedades que se deséen en el producto vulcanizado. La preparación de los compuestos de caucho que contienen peróxidos pueden llevarse a efecto fácilmente con un equipo convencional, por ejemplo, un molinillo de caucho de dos rodillos, en un mezclador de pala, y similares. Asimismo los peróxidos pueden combinarse con latexos de caucho.

300

305

Las composiciones de caucho-peróxido pueden vulcanizarse normalmente a temperaturas escalonadas entre los 275° hasta los 400°F y preferentemente entre los 320° y los 340°F en un espacio de tiempo comprendido entre unos pocos minutos hasta varias horas, dependiendo de la medida particular y de la configuración del producto que se prepara.

310

315

Los compuestos actuales resultan convenientes en la preparación de una variedad de productos, por ejemplo para conductos y tubos flexibles de caucho, sábanas de hospital y géneros empapados y moldeados, neumáticos para coches y de otras clases, aislamientos de caucho, etc.; pueden combinarse fácilmente ya que son altamente resistentes a un curado previo en un equipo para hacer composiciones. Además vulcanizan rápidamente a temperaturas convenientes y con un equipo ordinario, proporcionando productos dotados de excelentes propiedades físicas.

320

325

Es muy importante consignar que están dotados de las propiedades altamente convenientes y desusadas de no influenciarse por los olores y sabores recusables, llegando a ser blancos, más que descoloridos, cuando se les expone a los rayos ultravioletas. Estas propiedades resultan de la uti-

254671

310



330 lidad señalada en los neumáticos de vehículos que tengan pintados de blanco sus caras laterales, teniendo una importancia su-perior esta blancura en cuanto a su duración, y constituyendo el clor un problema cuando los neumáticos de almacenan en envolventes impermeables. Estas propiedades de los productos vulcanizados van acompañadas de un elevado grado de resistencia al resquebrajamiento de la superficie cuando se la expresa al calor y a los rayos uktravioleta, propiedad que, asimismo, resulta de un valor particular.

335

Los ejemplos si guientes expónense para ilustrar la preparación de las nuevas combinaciones y su uso en la preparación de compuestos que pueden curarse para producir materiales poliméricos de fraguado térmico.

EJEMPLO I

340

Se añade, agitando, a una mezcla de 593 gr de alcohol terciario-amilo y 200 ml de ácido sulfúrico al 70% una cantidad de 178.2 gr. de 2,5-dihidroperoxi-2,5-dimetilhexano. La mezcla se calienta lentamente hasta 48°C a cuya temperatura la mayor parte del sólido se disuelve. Se continúa la agitación a 48°C por 2 horas. La mezcla reactiva se enfría después hasta bajar a 20°C separándose entonces en dos capas. La capa orgánica se lava con cinco porciones de 100 ml. de hidróxido sódico al 25%, acuoso, secándose después sobre sulfato magnésico anhidro. El alcohol sobrante y otros productos volátiles secundarios, se eliminan mediante destilación a 50°C bajo una presión de mercurio de 20 mm, deslizando el residuo a presión reducida. La producción obtenida de 2,5-bi(terciario-amilperoxi)2,5-dimetilhexano, hirviendo a 78-80°C (presión de mercurio de 0.03 mm) da la cantidad de 228 gr. (71% de la producción teórica).

345

350

355

254671

310



Análisis. Calculado para $C_{18}H_{38}O_4$: C 67,88%; H 12,03%; peso molecular 318,5; peroxídico 0, 10,05%. Resultado: C 67,66%; H 11,86%; peso molecular (crioscópico en benceno) 301; perióxidico 0, 9,90%.

EJEMPLO II

Se calienta hasta 60°C durante tres horas una mezcla de 250 ml de ácido sulfúrico al 70%, 741 gr. de butanol-terciario y 222 gr de 2,5-dihidroperoxi-2,5-dimetilhexano tratándose la mezcla reactiva como en el ejemplo I. Esto proporciona una producción de 266 gr. (76%) de 2,5-bi(terciario-butyl-peroxi)-2,5-dimetilhexano, un líquido incoloro que hierve a 52°C sometido a una presión de mercurio de 0,04 mm.

Análisis: Calculado para $C_{16}H_{34}O_4$: C 66,16%; H 11,80%; peso molecular 290,4; peroxídico 0, 11,02%. Resultado: C 66,02; H 11,66%; peso molecular (crioscópico en benceno) 278; peroxídico 0, 10,90%.

EJEMPLO III

Se calienta hasta 48°C en 3 horas una mezcla de 258 gr de 1,1'-etilenobi-(hidroperoxi-ciclohexano), 705 gr de alcohol terciario amilo y 200 ml de ácido sulfúrico al 70%. El producto se restablece por el mismo procedimiento del ejemplo I y consiste en 306 gr (77%) de 1,1'-etilenobi(terciario amilperoxi-ciclohexano).

EJEMPLOS 4 - 11

Se prepararon, sometiéndolos después a condiciones de curado, unas composiciones de pilielileno conteniendo 2,5-bi(terciario-butylperoxi)-2,5-dimetilhexano ó 2,5 bi(terciario-2,5-dimetilhexano). Se añadieron también otros mate-

254671

-14-

310



390 riales en algunos casos, pertenecientes a los comunmente
 utilizados en combinaciones de polietileno. Se llevaron
 pruebas tanto del polietileno de densidad baja (densidad
 0.92; peso molecular promedio 14.000) como polietileno de
 densidad elevada (densidad 0.95, pero molecular promedio
 395 10.000). A efectos de comparación o con fines de referen-
 cias, las pruebas se realizaron sin añadir peróxido y con
 peróxido dicumili, que se ha utilizado en los procedimien-
 tos anteriores como agente de curado.

400 El procedimiento general utilizado en estos ejemplos
 consistió en mezclar el peróxido con 100 gr. de polietile-
 no en un molinillo de caucho de dos rodillos. La temperatu-
 ra durante la mezcla fué de 250° y 280° hasta 300°F. Esto,
 respectivamente, para los polietilenos de baja densidad y
 los de alta densidad. En los ejemplos en los que se inclu-
 yó la composición carbono de reforzamiento, el carbono se
 mezcló con el polietileno con anterioridad a la adición del
 peróxido. El peróxido se añadió al polietileno en el moli-
 405 nillo y después de la adición de todo el peróxido la mezcla
 se molió durante 3 minutos, cortándola.

410 El conjunto sin curar se extrajo del molinillo en-
 friándose después a temperatura ambiente. Partes del con-
 junto se moldearon y curaron a 340F en el caso de polieti-
 leno de baja densidad y a 320°F en de densidad elevada, du-
 rante 20 minutos para dar unas planchas curadas de 5 pulga-
 das por 6 pulgadas y por .075 pulgadas. Estas placas se cor-
 taron en especímenes de prueba Dumbbell y en muestras de
 plancha cuadradas, de una pulgada.

415 Una porción posterior del conjunto no curado fué
 dispuesta para prueba en el Mooney Shearing Disc Viscometer.

Los resultados de la prueba se ofrecen en la Tabla I
 y los valores de compresión expresados en porcentajes anota-

254671

15

3101



420

dos en la Tabla, se determinaron en un aparato tipo Williams Plastometer a 250°F para muestras de polietileno de 0.92 de densidad, y a 300°F para muestras de 0.96 de densidad. Cuatro especímenes de 1 pulgada por 0.075 pulgadas, se doblaron formando una muestra de prueba que fué insertada en el plastómetro. Se colocó después el último en un hornillo durante 30 minutos a la temperatura indicada. El tanto por ciento de las presiones se determinó inmediatamente después de la extracción de los especímenes del hornillo.

425

430

Los valores del Mooney se determinaron con un Mooney Shear Disc Viscometer, del tipo conveniente utilizando un pequeño rotor adecuado. Los especímenes de polietileno de baja densidad se probaron a 270°F y los de densidad elevada a 300°F. Los valores dados por el aparato de prueba representaron el tiempo total transcurrido entre el comienzo de la prueba y la observación de una lentura de 5 puntos sobre el valor más bajo.

435

EJEMPLO 12.

440

La sustitución del 2,5-bi(terciario-butilperoxi)-2,5 difenilhexano, 1,1-etilenobi(I-(terciario-amilperoxi)ciclohexano), 3,6-bi(terciario-butilperoxi)-3,6-dimetiloctano, 8,11-bi(terciario-butilperoxi)-8,11-dimetiloctadecano, ó 2,5-bi(2,5-dimetil-2-hexilperoxi)-2,5 dimetilhexano los peróxidos de esta invención de los 4 ejemplos precedentes, proporcionan unos productos dotados de propiedades físicas y químicas similares a las referenciadas en los mismos. El tanto por ciento de las presiones de los productos de este ejemplo 12, en particular, es del mismo orden que los antoados en los ejemplos anteriores; ésto indica que se obtiene un enlace transversal de polietileno con estos peróxidos adicionales.

445



TABLA I

Ejemp.	Densidad poliet.	Peróxido	% de peróxido	% de compresión	10% de coef.psi	100% de coef.psi.	Fuerza ten- sora psi.	% elong. a rotura D en bar de.	Dureza D en bar de.	Valor Money minut.
4	0.92	Butil ¹	1.75	0.8	740	1280	2700	555	43	33
5	0.92	Amil ²	1.75	-	900	1300	2000	480	44	25
Ref. id	0.92	no dicumil	1.75	75	1190	1300	1500	600	46	-
6 ³	0.92	butil ¹	1.75	0.2	1390	1710	2620	-	-	14
7 ³	0.92	amil ²	2.0	2.0	1240	1600	2300	340	54	45
Ref.	0.92	no	0	75	1600	-	1730	50	55	27
ref.	0.92	dicumil	1.75	-	-	-	-	-	-	-
8	0.96	Butil ¹	2.0	0.2	3000	3100	3200	650	60	19
9	0.96	amil ²	2.0	1.6	2750	3000	4200	660	63	27
Ref.	0.96	no	0	95	4500	-	4500	30	70	-
Ref	0.96	dicumil	2.0	-	-	-	-	-	-	-
10	0.96	Butil ²	2.0	0.0	3450	-	3620	120	70	14
11	0.96	amil ²	2.0	0.0	3510	-	3850	70	74	15
Ref	0.96	no	0	Demasiado frágil para determinar propiedades	-	-	-	-	-	-
Ref	0.96	dicumil	0	-	-	-	-	-	-	-

1 - 2.5-bi(terciario-butilperoxi)-2.5-dimetilhexano
 2 - 2.5-bi(terciario amilperoxi)-2,5-dimetilhexano
 3 - 50 gr. carbono reforzador térmico molido en polietileno antes de añadir peróxido.
 4 - No pudo determinarse muestra agotada antes de ir al molinillo.
 5 - 100 gr. carbono reforzador térmico mezclados molidos en polietileno antes de añadir el peróxido

254671

254671



450

En los ejemplos anteriores se verá que los actuales bi(terciario-alquilperoxi)alcanos, pueden incorporarse fácilmente sin agostamiento dentro de polietilenos tanto de baja como de alta densidad. Asimismo, a pesar de la elevada resistencia de los peróxidos actuales a un enlace transversal prematuro o agostamiento del polietileno, pueden curarse fácilmente a temperaturas prácticas y convenientes, las composiciones de polietileno que los contengan.

455

En los ejemplos siguientes se curaron y vulcanizaron diferentes tipos de caucho usando peróxidos nuevos según esta invención:

450

EJEMPLO 13

Se preparó una carga principal mezclando 400 gr. de caucho apropiado en un mezclador tipo Benbury a 170 á 200°F durante 7 minutos, con 200 gr. de óxido de cinc, 80 gr. de dióxido de titanio, 6 gr. de ácido esteárico, y 8 gr. de sunproof. Este último material es una cera que sirve como agente de antoreactivo y antiqubradizo por efecto de la atmósfera, para el caucho.

455

460

Se añadieron 10 gr. de óxido de magnesio, y 1.75 gr. de 2,5-bi(terciario-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano á 173,5 gr. de material principal en un molinillo de caucho de dos rodillos, durante más de 4 minutos. La temperatura de los rodillos del molinillo fué de 110°F y la de la carga principal, de 145°F. Se cortó la carga 15 veces en el molinillo, extrayéndose de él en forma de láminas que se vulcanizaron a continuación, calentándolas en moldes de prensa a 320°F durante 15 ó 20 minutos. Las muestras vulcanizadas se probaron a efectos de fuerza tensora, elongación, coeficiente y dureza mediante pruebas adecuadas con los resultados que se muestran en la Tabla II.

465

470

254671

31



Con el fin de obtener comparaciones, o referencias se vulcanizó también una parte de materia prima con compuestos vulcanizadores de azufre convencional, y otra parte con peróxido dicumilo. Los resultados que se obtuvieron en estas composiciones están incluidos en la Tabla II. La composición vulcanizadora de azufre se preparó con 173,5 gr. de materia prima, 2 gr. de azufre, 0.4 gramos de mercapto-benzotiazol, y 0.15 gr. de sulfuro de tetrametiluram. La composición de documil vulcanizada con peróxido se preparó con 173.5 gramos de materia prima, 10 gr. de óxido magnésico y 1,75 gr. de peróxido de dicumil. Los datos se hallan en la Tabla II.

TABLA II

Propiedad	Tiempo cura. Ejem. 13 minutos a 320°F	Butil peroxi hexano	Prueba de referencia con peróxido dicumil	Prueba de referencia con compuestos de azufre
Tenso a	15	2620	2160	2100
Rotum p.s.i.	30	2220	2100	2140
Coef. a 300%	15	400	400	500
Elong. p.s.i.	30	340	620	600
Elong. á	15	640	540	480
Rotura %	30	660	430	450
Dureza A	15	41	44	47
en bordes	30	39	50	49

'2,5-Bi(terciario-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

Los compuestos curados se probaron también a efectos de decoloración y requebrajamiento de la superficie sometiendo a los rayos ultravioleta durante 48 horas. La composición del ejemplo 13, curada con 2,5-bi(terciario-butilperoxi)2,5-dimetilhexano dió como resultado una superficie sin grietas, llegando a tener un color más blanco como resultado de la exposición, en tanto que la composición referenciada curada con azufre y sus compuestos, dió como re-

254671 18-



3100000

sultado un color amarillento ligero, y ligeras grietas en la superficie.

510 La composición curada del ejemplo 13 se trató en lo referente a establecimiento comparativo, con la referenciada, curada con peróxido dicumil, respecto al sabor comunicado al agua, así como al olor. La prueba de l sabor se realizó sumergiendo muestras de 1 X 2' X 1/8 de pulgada en 515 100 ml de agua a temperatura ambiente durante 24 horas, y entonces determinóse el sabor del agua. La de olor se realizó con una muestra similar a la descrita, dentro de una jarra de 4 onzas durante 48 horas, quitando después la tapa y determinando el olor.

520 Se vió que la composición curada del ejemplo 13 no tenía olor recusable ni comunicaba sabor al agua, que se pudiera objetar, en tanto que la composición de referencia curada con peróxido de dicumil, tenía un fuerte olor claramente apreciable y un fuerte sabor, señalándose ambos como 525 procedentes deñ dicumil.

EJEMPLOS 14 - 17

Otras cuatro composiciones de caucho conteniendo una de ellas caucho natural y las otras tres cauchos sintéticos, se prepararon utilizando 2,5-bi(terciario-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano como vulcanizador ó agente de curado. Las composiciones se prepararon y curaron según el ejemplo 13. 530

EJEMPLO 14

La composición consistió en 100 partes por peso, de caucho natural escogido, 50 partes de negro de horno, 5 partes de óxido de zinc, 2 partes de ácido esteárico, y 1,75 partes de compuesto peroxi. La temperatura de curado fué 320°F. 535

EJEMPLO 15

La composición consistió en 100 partes por peso de un cau-



540

cho polibutadinoestireno apropiado, 75 partes de composición de arcilla, 3 partes de un plastificador de cauchos compuesto de aceite mineral al 80%, petróleo azufrado al 15% y alcohol al 5% n-butilo; 10 partes de óxido de magnesio y 1.75 partes de compuesto de peroxi, La temperatura de curado fué 320°F.

545

EJEMPLO 16

550

La composición consistió en 100 partes por peso de un caucho policiclopreno denominado Neopreno G (un caucho sintético para toda clase de usos hecho mediante polimerización de emulsión de cloropreno) que contiene disulfuro de tiuram como estabilizador; 50 partes de negro de carbono semireforzante térmico; 10 partes de óxido de manganeso, y 1.75 partes de peroxi. La temperatura de curado fué de 300°F.

Las propiedades de los compuestos se determinarán según la Tabla III

555

TABLA III

560

Propiedad	Tiempo cura en minut.	Ej.14	Ej.15	Tiempo cura en. minut.	Ej.16	Tiempo cura en. minut.	Ej.17
Tenso a	15	3100	800	10	2020	40	2160
Rot.p.s.i.	30	3300	700	20	1920	60	2140
Coef.300%	15	920	340	10	1520	40	1100
Elong.psi	30	1680	520	20	1920	60	1560
Elong a rot.%	15	370	250	10	430	40	480
	30	290	120	20	300	60	350
Dureza A en borde	15	55	66	10	61	40	57
	30	62	75	20	62	60	59

570

Cada una de las composiciones curadas preparadas en los ejemplos 14-17 dieron como resultado que no tenían olor recusable que pudiera atribuirse al compuesto peroxi, ni tampoco comunicaban sabor al agua atribuible al mismo.

Otros compuestos peroxi que proporcionan composicio-

254671

31



nes de caucho apropiadas con cualidades físicas similares a los ejemplos de 13 a 17 son:

2,5-bi(terciario-amilperoxi)-2.5-dimetilhexano.

1,1'-etilenobi[1-(terciario-amilperoxi)sidohexano]

2,5-bi(terciario-butilperoxi)-2.5-difenilhexano.

3,6-bi(terciario-butilperoxi)-3.6-dimetiloctano.

580 Estos compuestos peroxi como 2,5-bi(terciario-butil)-2,5 dimetilhexano, pueden utilizarse para preparar productos de caucho con blanqueamiento, es decir, que mejoran la blancura cuando se les somete a los rayos ultravioleta, estando libres de malos olores y sabores.

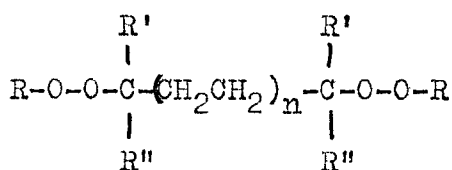
585 Finalmente sólo queda indicar que en la presente invención cabe cualquier variante de realización que no altere los principios descritos.

- - - - -

590 NOTA - Descrito suficientemente lo que antecede, sólo resta consignar que lo que se declara propio y nuevo del solicitante es lo contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES :

595 1 - Un procedimiento para la curación de materiales poliméricos, caracterizado por comprender la mezcla de material polimérico sin curar, con un máximo del 10% en su peso, de un agente curativo consistente en un bi(terciario alquilperoxi)alcano, según el desarrollo:



600 en la que n es 1 ó 2; R es un radical alquilo terciario y

254671-21-



3

959

R' y R'' son radicales de hidrocarbano individuales o radicales alquilenos conectados para formar un radical cicloalquilenos, y, a continuación, se procede al calentamiento de la mezcla citada para realizar su curado.

605

2 - Un procedimiento, según reivindicación 1^a caracterizado porque el material polimérico es polietileno esencialmente.

610

3 - Un procedimiento, según la reivindicación 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el material polimérico es esencialmente caucho.

615

4 - Un procedimiento según reivindicaciones de 1 a 3 caracterizado porque la cantidad de bi(terciario-alquilperoxi)alcano es esencialmente de 0.25 á 7 % por peso del material polimérico.

5 - Un procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 4 caracterizado porque R' y R'' del desarrollo antes expuesto, son radicales alquilos primarios.

620

6 - Un procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado por el hecho que R del desarrollo antes expuesto, es un radical alquilo terciario que tiene de 4 á 8 átomos de carbono; y R'' son radicales alquilos primarios que tienen de 1 á 8 átomos de carbono.

625

7 - Un procedimiento según reivindicaciones de 1 á 6 caracterizado porque el agente de curado es esencialmente 2,5-bi(terciario-amilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

630

8 - Un procedimiento, según reivindicaciones de 1 á 7 caracterizado por el hecho de que el agente de curado es esencialmente 2,5-bi(terciario-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

9 - Un procedimiento, según reivindicaciones de 1 á 8 caracterizado porque el bi(terciario-alquilo-peróxido) alcano, se prepara por medio de la reacción de un alcohol

254671

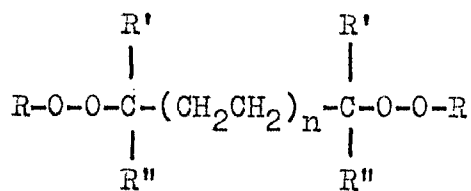


terciario con un bihidroperóxido conveniente.

635

10 - Un procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 9, caracterizado por la producción de un producto de curado, según se ha descrito, que comprende un material polimérico no curado y un máximo del 10% basado en el peso del material polimérico, de un agente de curado que consiste esencialmente en un bi(terciario-alkilperoxi) alcanos según el desarrollo

640



645

en la que n es el 1 ó 2; R es un radical alquilo terciario y R' y R'' son radicales de hidrocarburo individuales o juntos, que forman un radical cicloalcano.

650

11 - Un procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 10, caracterizado porque el material polimérico es esencialmente un polietileno.

12 - Un procedimiento, según reivindicaciones precedentes caracterizado porque el material polimérico es esencialmente un caucho.

655

13 - Un procedimiento, según reivindicaciones que anteceden, caracterizado porque la R del bi(terciario-alkilperoxi) es un radical alquilo terciario que tiene de 4 á 8 átomos de carbono; y R' y R'' son radicales alquilos primarios que tienen de 1 á 8 átomos de carbono.

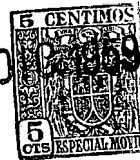
660

14 - Un procedimiento, según reivindicaciones de 1 á 13 caracterizado porque el agente de curado es 2,5-bi(terciario-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

15 - Un procedimiento, según reivindicaciones precedentes caracterizado porque el agente de curado es un

254671

310

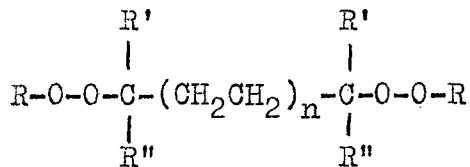


2,5-bi(terciario-amilperoxi)2,5-dimetilhexano.

665

16 - Un procedimiento según reivindicaciones que anteceden, caracterizado por el hecho de que está compuesto por bi(terciario-alquilo-peroxi)alcanos del desarrollo general

670



en el que n es 1 ó 2; R es un radical alquilo terciario y R' y R'' son dos radicales de hidrocarburo individuales o bien radicales alquilenos conectados para formar un radical alquileno.

675

17 - Un procedimiento, según reivindicaciones anteriores caracterizado porque n es 1 ó 2; R es un radical alquilo terciario que tiene de 4 á 8 átomos de carbono y R'' y R' son radicales alquilo primarios que tienen de 1 a 8 átomos de carbono.

680

18 - Un procedimiento, según reivindicaciones precedentes caracterizado por entrar en el mismo esencialmente el 2,5-bi(terciario-amilperoxi)2,5-dimetilhexano.

685

19 - Un procedimiento según reivindicación 18 caracterizado por entrar en el mismo 2,5-bi(terciario-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano,

20 - Un procedimiento, según reivindicación 18 caracterizado por entrar esencialmente en el mismo, un 3,6-bi(terciario-butilperoxi)-3,6-dimetiloctano.

690

21 - Un procedimiento, según reivindicación 18 caracterizado por entrar substancialmente en el mismo 1,1'-(etilenobi(terciario-amilperoxi)ciclohexano).

22 - Un procedimiento, según reivindicación de 18 a el caracterizado por entrar substancialmente en el mismo

254671

31



595

el 2,5-bi(terciario-butilperoxi)-2.5-difenilhexano.

23 - UN PROCEDIMIENTO PARA LA CURACION DE MATERIALES POLIMERICOS.

700

Todo según queda descrito en la presente memoria que consta de un total de veinticuatro hojas, con un cuadro de valores intercalado y un total de setecientas dos líneas.

Madrid 31 diciembre 1959

p.a.

Marauje
[Signature]