

PATENTE DE INVENCION

Case 1596:



25 5228

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la vulcanización del caucho butilo".

=====

Solicitante: UNITED STATES RUBBER COMPANY, entidad norteamericana,
residente en Rockefeller Center, 1230 Avenue of the
Americas, NUEVA YORK, N.Y., EE. UU. de A.

=====

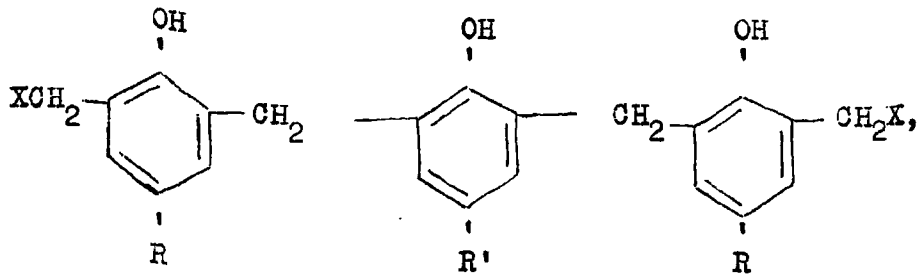
Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para vulcanizar caucho butilo por medio de ciertos trifenol-dimetanoles, con enlace metilénico, y los ésteres bencílicos a ellos correspondientes.

5. Los agentes de vulcanización de este invento,

255228



tienen la estructura,



5. en la que X es -OH, -OCORⁿ, -Cl o -Br, y R, R' y Rⁿ son grupos alkilo que pueden ser iguales o distintos; por lo menos uno de los grupos R y R' contienen como mínimo 3 átomos de carbono y Rⁿ contiene de 2 a 18 átomos de carbono.

10. Previamente se ha descrito, en la patente norteamericana nº 2.701.895, concedida a Tawney y Little, el 15 de febrero de 1955, que puede realizarse una excelente vulcanización del caucho butilo por medio de los 2,6-dihidroxi metil-4-hidrocarbifenoles y sus productos de auto-condensación. Este método perfeccionado de vulcanizar o curar el caucho butilo, resulta especialmente valioso cuando se acelera por haluro de metales pesados, como se describe en la patente norteamericana nº 2.726.224 concedida a Peterson y Batts el 6 de diciembre de 1955. Como se describe en la patente norteamericana nº 2.830.970, concedida a Tawney el 15 de abril de 1958, los 2,6-di(aciloximetil)-4-hidrocarbifenoles, curarán también el caucho butilo con un rendimiento práctico, cuando se aceleran por haluros de metales pesados, y solamente de este modo. Así, ha resultado de



25 5228

una necesidad urgente el proporcionar un método perfeccionado para vulcanizar el caucho butilo con agentes de curado fenólicos, que se desarrolle con rapidez suficiente sin emplear aceleradores de naturaleza ácida.

5. Esto puede llevarse a cabo con los agentes de curado de este invento.

Se ha comprobado que el caucho butilo puede curarse o vulcanizarse calentándolo mezclado con determinados trifenoldimetanoles de enlace metilénico, o los correspondientes diésteres bencílicos en los que los grupos alcohólicos del dimetanol se han esterificado con un ácido monocarboxílico alifático, o con cloruro o bromuro de hidrógeno. La característica sobresaliente que estos tres tipos de compuestos fenólicos, trinucleares

10. tienen de común, es que curan el caucho butilo con un rendimiento práctico, en ausencia de aceleradores de naturaleza ácida, tales como los haluros de metales pesados. Este es un resultado completamente inesperado, ya que estos compuestos fenólicos trinucleares con

15. enlaces metilénicos, a diferencia de los polímeros de auto-condensación de los 2,6-di(hidroximetil)-4-hidrocarbilsfenoles, muestran una actividad vulcanizante en el caucho butilo que sin poderse esperar es mucho más rápida que cualquiera de los 2,6-di(hidroximetil)-4-

20. hidrocarbilsfenoles monómeros relacionados, o los polímeros de autocondensación de estos monómeros mononucleares.

La denominación "caucho butilo" tal como se emplea en esta memoria ha de entenderse en su sentido convencional para referirse a la clase conocida de

30. cauchos sintéticos típicamente obtenidos por coplimeri-

25 5228



- zación a baja temperatura de una isocolefina con una pequeña cantidad de un hidrocarburo diolefínico primitivamente designado por caucho GR-I y en la actualidad denominado comunmente caucho IIR. La denominación IIR la recomienda la Revista Rubber World, en el número correspondiente al mes de abril de 1957, pág. 55; y la recomienda también por vía de prueba la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales en la Edición de 1956 del "Suplemento al Libro de Normas de la ASTM, incluyendo propuestas -parte 6, Plásticos, Aislamiento Eléctrico, Caucho, Materiales Electrónicos- pág. 201, ASTM 1.418-56T.
5. El caucho butilo comercial contiene corrientemente de 0,5 a 10% de diolefina copolimerizada, como evidencian el IIR-15 y el IIR-25.
10. Las isocolefinas generalmente empleadas, tienen de 4 a 7 átomos de carbono y se prefieren las isomonoolefinas tales como el isobutileno y el 2-metil-2-buteno. El hidrocarburo diolefínico es una diolefina conjugada que tiene de 4 a 8 átomos de carbono. El isopreno y el butadieno son las más importantes de estas diolefinas; otras, son el piperileno, el 2,3-dimetil-butadieno, el 3-metil-1,3-pentadieno, el 2-metil-1,3-pentadieno el 1,3-hexadieno y el 2,4-hexadieno. El copolímero básico puede modificarse, si se desea, bien por comprender otros materiales copolimerizables en la preparación primitiva del copolímero, o tratando el copolímero previamente preparado con reactivos adecuados. Así, el copolímero mucilaginoso de una isocolefina, tal como el isobutileno, que contenga de 0,5 a 10% de diolefina copolimerizada, tal como isopreno, puede modificarse
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

255228



- por la presencia de un tercer co-monómero, a saber, una diolefina clorada (por ejemplo cloropreno), en la mezcla de reacción de copolimerización. Análogamente, durante la preparación del copolímero pueden hallarse presentes otros
5. monómeros modificadores, tales como el cloruro de alilo o el cloruro de metalilo. El copolímero final contiene, corrientemente de 0,5 a 10% del material diolefínico. El contenido de isocolefina puede variar de 80 a 99,5%, según
10. los monómeros adicionales presentes; el contenido de isocolefina asciende corrientemente a 90-99,5%. Como variante, el copolímero puede modificarse sometiendo el copolímero previamente preparado a la acción de halógenos, corrientemente cloro o bromo, para producir un copolímero modificado que contenga, por ejemplo, de 0,2 a 10% de
15. cloro o bromo (ver, por ejemplo, las patentes norteamericanas 2.732.354 a Morrissey y otros, 24 de enero de 1956; 2.631.984, a Crawford y otros, 17 de marzo de 1953; 2.700.997, a Morrissey y otros, 1 de febrero de 1955 y 2.720.479, a Crawford y otros, 11 de octubre de 1955).
20. Los ejemplos de copolímeros mucilaginosos comercialmente corrientes de una isocolefina con 0,5 a 10% de una diolefina, comprenden el "Enjay Butyl B-11" (que es un copolímero modificado que contiene cloro) y "Hycar 2202" (que es un copolímero modificado que contiene bromo). Así pues,
25. las expresiones "caucho butilo" o "copolímero mucilaginoso de una isocolefina con 0,5 a 10% de una diolefina", o similares, usadas en esta memoria comprenden las distintas formas modificadas conocidas del copolímero de caucho butilo, así como el copolímero no-modificado.
30. El caucho butilo, a causa de su baja insaturación



255228

- olefínica, presenta un comportamiento bien conocido con respecto a los agentes de vulcanización, acusadamente distinto del de los demás cauchos elevadamente insaturados, tal como el caucho de Hevea y los cauchos sintéticos SBR
5. (copolímero butadieno-estireno) y NBR (Copolímero butadieno-acrilonitrilo). La vulcanización del caucho butilo ha planteado siempre un problema especial, y aunque es posible vulcanizar caucho butilo con azufre y aceleradores convencionales, y la vulcanización con azufre no es completamente
10. satisfactoria para muchos fines, y de ahí la búsqueda ininterrumpida de medios perfeccionados para curar el caucho butilo.

- La cantidad de agente fenólico de curado empleada en este invento varía corrientemente (en peso) desde alrededor de 0,25^{de} parte hasta alrededor de 20 partes por 100
15. partes de caucho butilo. Para el mejor curado, la proporción preferida de agente de curado es de 3 a 16 partes aproximadamente por 100 partes de caucho. Cuando se emplea como promotor químico para el tratamiento térmico por
20. molienda a temperatura elevada, como se describe más adelante, la proporción preferida es del orden de 0,25 partes a menos de 3 partes.

- De acuerdo con la práctica normal en la tecnología del caucho, el caucho butilo (en cuya categoría están
25. comprendidos todos los copolímeros isocolefina-diolefina no modificados y modificados antes citados) se mezcla con el agente de curado junto con cualesquiera ingredientes de composición adicionales deseados, en cualquier orden deseado, según los procedimientos corrientemente empleados
30. al mezclar compuestos de caucho, con la ayuda del equipo

255228



corriente de mezcla de caucho, tal como un mezclador interno o un molino de rodillos.

- Otros ingredientes modificadores o de composición, pueden ser las cargas, que comprenden negro de carbono,
5. arcillas, sílice hidratada, blanco de España, o similares, así como pigmentos y tintes, y agentes de separación del molde, agentes de insuflación, ablandadores, plastificantes, agentes "de pegajosidad" y jabones tal como laurato de zinc.
10. Para materiales que contengan cargas de refuerzo, en la tecnología del butilo es corriente preparar primero una carga de partida que contenga caucho butilo, carga y una pequeña cantidad de un promotor químico elegido. Los agentes de curado a que este invento se refieren pueden
15. utilizarse como promotores químicos para este tratamiento térmico; la proporción recomendada es de 0,25 partes a 2, partes aproximadamente, a la temperatura de 176°C. aproximadamente, durante unos 10 minutos.
- Pueden también emplearse para el tratamiento del
20. caucho butilo, otros promotores químicos, antes de incorporar un agente de curado, de acuerdo con este invento. Estos promotores son distintos compuestos nitrosos, imidas N-cloro-cíclicas y resoles fenólicos conocidos como agentes de curado para el caucho butilo. El método general está
25. descrito por Iknayan y otros en la patente norteamericana 2.702.287. Las ventajas de este tratamiento térmico preliminar, comprenden características de laboreo perfeccionadas, mejor dispersión del negro de humo, de la sílice o de otras cargas en el caucho butilo, e histeresis reducida de los eventuales vulcanizados. Después de terminarse
- 30.



255228

la etapa de molido en caliente, se añaden otros ingredientes de composición, que comprenden una cantidad apropiada de cualquier agente deseado de curado (que, por ejemplo, puede ser un agente fenólico de curado de acuerdo con este invento, o puede ser cualquiera de los resoles fenólicos descritos por Iknayan y otros en la patente norteamericana antes citada) y la mezcla se moldea y vulcaniza.

La vulcanización del caucho butilo con los agentes de curado de este invento, se realiza calentando el caucho preparado y moldeado, a una temperatura de 125 a 200°C., por ejemplo. El tiempo necesario para completar prácticamente el curado, variará entre amplios límites en la práctica, y dependerá de variables tales como la cantidad de agente de curado empleada, la temperatura a que se aplica el procedimiento, el tamaño de los artículos curados, el tipo del aparato, etc. En general, puede decirse que los curados satisfactorios pueden obtenerse en períodos de curado variables entre 2 minutos y unas 8 horas. Se comprenderá que el tiempo necesario estará en general en razón inversa a la cantidad del agente vulcanizador contenido en el material de caucho butilo preparado, y a la temperatura existente durante el curado.

La vulcanización puede llevarse a cabo en un molde cerrado a presión adecuada, o puede aplicarse en una estufa en aire o una atmósfera conveniente.

Los ejemplos siguientes aclaran este invento y lo comparan con la técnica anterior. Todas las partes son ponderales.

EJEMPLO 1.

Preparación de los Agentes de Vulcanización.



255228

Los métodos generales para la preparación de los agentes de curado de este invento, se detallan a continuación.

A. Síntesis de los Trifenoldimetanoles con enlaces metilénicos.

5.

Como ejemplos de un agente de curado de este invento, puede citarse el 2,6-bis-(2-hidroximetil-3-hidroximetil-5-terc.-butilbencil)-4-terc.-butilfenol. Los compuestos de esta naturaleza contienen dos grupos hidroximetílicos libres y pueden prepararse por el procedimiento siguiente

10.

de dos etapas, partiendo de compuestos conocidos representados por el 2,6-bis-(hidroximetil)-4-terc.-butilfenol. Todas las partes y porcentajes son ponderales.

Etapas 1ª: Formación de un alt-dimetilenotrifenol.

15.

Una mezcla de 6.000 partes de benceno, 3.000 partes de p-terc.-butilfenol (unas 20 moles), y 2 partes de ácido p-toluenosulfónico, se calienta a ebullición sometida a reflujo en un condensador provisto de llave para el agua. Luego se añaden gradualmente 340 partes

20.

de 2,6-bis(hidroximetil)-4-terc.-butilfenol (4 moles) durante algunas horas a la mezcla, a través de un tubo que se prolonga hasta el fondo del recipiente. Durante la adición que produce una suave reacción exotérmica, se precipitan cristales blancos de 2,6-bis-(2-hidroximetil-5-terc.-butilbencil)-4-terc.-butilfenol. La mezcla se some-

25.

te a reflujo hasta que deja de aparecer agua en la llave. La mezcla a continuación se enfría a la temperatura ambiente, se filtra, y el 2,6-bis-(2-hidroximetil-5-terc.-butilbencil)-4-terc.-butilfenol, se amasa con 2.000

30.

partes de benceno y se filtra de nuevo. El rendimiento de



255228

trifenol con enlaces etilénicos, secado al aire, es de 920 partes (40% del teórico). El punto de fusión, sin purificación, es de 217-220°C. y el equivalente de neutralización es de 480-485 (teórico, 474).

5. Los filtrados pueden combinarse a continuación y mezclarse con 1.200 partes de p-terc.-butil fenol, y una parte de ácido p-toluenosulfónico para preparar una segunda carga de 2,6-bis-(2-hidroxi-5-terc.-butilbencil)-4-terc.-butilfenol. El resto del procedimiento se lleva a cabo como antes se ha descrito. El rendimiento total de las cargas primera y segunda de 2,6-bis-(2-hidroxi-5-terc.-butilbencil)-4-terc.-butilfenol, es de 1.500 partes por lo menos (como mínimo 79% del teórico). En la etapa primera de la reacción se utiliza un exceso considerable de p-terc-butilfenol, para conseguir la conversión máxima del bis (hidroximetil)-terc.-butilfenol en el producto deseado.
- 10.
- 15.

Etapa 2ª : Hidroximetilación.

- Se deja reposar a la temperatura ambiente durante 4 días, sin agitación, una solución clara de 480 partes de hidróxido sódico, 4.000 partes de agua, 240 partes de alcohol etilénico al 95%, 1.422 partes de 2,6-bis-(2-hidroxi-5-terc.-butilbencil)-4-terc.-butilfenol y 900 partes de paraformaldehído. Durante este tiempo cristaliza la sal monosódica de 2,6-bis-(2-hidroxi-3-hidroximetil-5-terc.-butilbencil)-4-terc.-butilfenol, que se filtra, se amasa con una mezcla de 2.000 partes de agua y 1.600 partes de alcohol etílico al 95%, y se filtra de nuevo. Luego se disuelve en una mezcla de 270 partes de ácido acético y 200 partes de acetona. La solución se vierte en 1.000 partes de agua agitada para precipitar 2,6-bis-(2-hidroxi-
- 20.
- 25.
- 30.

255228



- 3-hidroximetil-5-terc.-butilbencil)-4-terc-butilfenol, que se filtra, se lava con agua y se seca al aire. Luego se amasa en 5.500 partes de éter de petróleo (punto de ebullición 60-110°C.) se filtra y se seca. El rendimiento de 2,6-bis-(2-hidroxi-3-hidroximetil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol es de 1.306 partes (81,4% del teórico). Funde a 140-145°C. con descomposición; (el baño debe caldearse previamente alrededor del punto de fusión, antes de que el tubo de punto de fusión se coloque en él).
- 5.
10. Contenido de hidroximetilo encontrado, 11,8% (teórico 11,6%).

Por este método se han preparado los siguientes homólogos del compuesto anterior (producto de la etapa 2ª), que curan análogamente el caucho butilo con un rendimiento práctico, sin acelerador:

15. 2,6-bis-(2-hidroxi-3-hidroximetil-5-terc-butilbencil)-4-metilfenol, punto de fusión unos 25°C.; % de hidroximetilo encontrado, 10,9 (calculado 12,6).
20. 2,6-bis-(2-hidroxi-3-hidroximetil-5-etilbencil)-4-isopropilfenol, punto de fusión 125-130°C.; porcentaje de hidroximetilo encontrado, 14,6 (calculado 13,4).

B. Clorometilación de los trifenoles con enlaces metilénicos

25. Los esteres clorhídricos de los trifenoldimetanos con enlaces metilénicos, que curan análogamente el caucho butilo con rendimiento práctico y sin acelerador, pueden prepararse por el procedimiento siguiente, utilizando como materiales de partida los trifenoles con enlaces
- 30.

25 5 2 28

25 FEB



metilénicos preparados de acuerdo con la etapa 1^a de la sección A anterior.

- Se hace barbotar cloruro de hidrógeno al interior de 3.650 partes de ácido acético glacial agitado a la temperatura ambiente, hasta el punto de saturación, después de lo cual se añaden 180 partes (6 moles) de paraformaldehído. A esta mezcla se le añaden 948 partes (2 moles) de 2,6-bis-(2-hidroxi-5-terc-butilbencil)-4-terc-butil fenol. Un suave desprendimiento de calor eleva la temperatura de reacción a 50-55°C. Durante la reacción se hace barbotar a través de la mezcla, continuamente, cloruro de hidrógeno gaseoso. Al avanzar la reacción de clorometilación, el trifenol con enlaces etilénicos, se disuelve gradualmente. Después de 3 horas, la reacción es completa, y la solución clara resultante se vierte en 20.000 partes de agua corriente fría. El precipitado resultante, que es 2,6-bis-(2-hidroxi-3-clorometil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol, se filtra, se lava con agua y se seca al aire. El rendimiento es de 1.126 partes (98,5% del teórico). El punto de fusión es de 95 a 100°C.; porcentaje de cloro encontrado, 12,4 (calculado, 12,5).

- El diéster bromhídrico correspondiente, o sea el 2,6-bis-(2-hidroxi-3-bromometil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol, que análogamente cura el caucho butilo con un rendimiento práctico y sin acelerador, puede obtenerse utilizando sencillamente bromuro de hidrógeno gaseoso en lugar de cloruro de hidrógeno gaseoso. El sólido color crema pálido funde a unos 100°C. con descomposición.

- C. Síntesis de los Diesteres Bencílicos de Trifenoldimetanoles con enlaces Metilénicos, con Acidos Monocarboxílicos Alifáticos



255228

Los diésteres bencílicos de trifenoldimetanoles

con enlaces metilénicos, con ácidos monocarboxílicos alifáticos, se preparan muy fácilmente partiendo de los trifenoles correspondientes con enlaces metilénicos,

5. di-clorometilados. La preparación siguiente de 2,6-bis-(2-hidroxi-3-acetoximetil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol, demuestra el método general de síntesis. Se mezclan entre sí, a 25°C., 41 partes de acetato sódico, 530 partes de ácido acético y 106 partes de 2,6-bis-
10. (2-hidroxi-3-clorometil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol (0,185 mol). La mezcla de reacción se calienta espontáneamente a 55-60°C. y se mantiene a esta temperatura durante 60 minutos. La mezcla de reacción se vierte luego en 5.000 partes de agua fría y el precipitado se
15. filtra, se lava con agua fría y se seca al aire. El rendimiento de 2,6-bis-(2-hidroxi-3-acetoximetil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol, es de 109 partes (96% del teórico); punto de fusión 95-100°C. El ensayo de Beilstein para el halógeno, es negativo.
20. Otros diésteres homólogos, pueden prepararse por simple sustitución de la sal sódica del ácido monocarboxílico apropiado en lugar del acetato sódico del procedimiento del párrafo (C), anterior, y empleando acetona como medio disolvente, en lugar de ácido acético,
25. con objeto de evitar la posibilidad de obtener ésteres mezclados que contengan acetato además del otro monocarboxilato deseado. En el caso de obtenerse un precipitado no-filtrado, al verter el producto de reacción, puede acudir-se a una extracción en éter del producto,
30. para su terminado final.

255228



5. Por el procedimiento detallado en el párrafo anterior, 114,2 partes de 2,6-bis-(2-hidroxi-3-clorometil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol (0,2 mol) se convirtieron en 2,6-bis-(2-hidroxi-3-stearoiloximetil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol, empleandose 153 partes de estearato sódico y 590 partes de acetona. El producto era un sólido blando y cereo; el rendimiento fué de 178 partes; el ensayo Beilstein para el halógeno, fué negativo.

10. EJEMPLO 2.

15. Este ejemplo demostrará el curado de caucho butilo con un trifenoldimetanol de enlaces metilénicos, a saber, 2,6-bis-(2-hidroxi-3-hidroximetil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol, con un rendimiento práctico, sin acelerador de naturaleza ácida. El grado de curado por este agente de curado, se contrasta y describe en la patente norteamericana nº 2.701.895.

20. Una carga principal o de partida, se mezcló en un mezclador interno Bambury, en la proporción de 100 partes IIR-15 (anteriormente conocida como GR-I 15, que es un copolímero de isobutileno e isopreno, 98:2, según Rubber Ag, 74,561 (1954), 40 partes de negro de humo, 6 partes de un aceite hidrocarburado, y una parte de Super Beckacite 1.001 (que se dice en un resol preparado
25. partiendo de 4-terc-butilfenol y formaldehído, en presencia de hidróxido sódico). La mezcla se sometió durante 10 minutos a la acción del mezclador Bambury a 177°C., con objeto de reducir la histéresis de los materiales últimamente curados a obtener de la carga de partida.
30. Partes de ésta se mezclaron a continuación separadamente

25 5 2 28



- continuación para formar una serie de productos. Partes de estos materiales se curaron en moldes de 152,5 x 152,5 x 2,54 mm. sometidos a presión, separadamente a 145°C. y a 153°C., durante los períodos indicados. Los materiales
5. se enfriaron a la temperatura ambiente y se ensayaron convencionalmente, como se indica, para determinar el grado de curado. La resistencia a la tensión y a la elongación a la rotura, se midieron en una máquina Scott, para ensayos de tensión y el módulo a 300% de elongación,
10. se midió en una máquina autográfica de resistencia-esfuerzo.



255228

Material	1	2	3	4	5
Carga principal	147	147	147	147	147
2,6-bis-(2-hidroximetil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol	3.3	6.5	9.8	16.3	
Super Beckacite 1001	-	-	-	-	7.5

Propiedades con curado a 145°C.

		Tiempo de curado (minutos)				
Resistencia a la tensión libras/pulgada ²	30	440	640	795	780	65
	60	835	1300	1455	1485	110
	120	1140	1760	1945	2070	510
	240	1580	1970	2410	2255	1220
Elongación, %	30	1230	1080	990	910	2800
	60	820	750	690	700	1950
	120	700	650	620	610	1200
	240	640	570	560	490	790
Módulo a 300% de elongación	30	75	100	100	125	25
	60	160	250	300	325	50
	120	225	400	500	575	75
	240	375	650	800	1000	185

Propiedades, con curado a 153°C.

		Tiempo de curado (minutos)				
Resistencia a la tensión libras/pulgada ²	30	755	1180	1310	1300	90
	60	1120	1730	2010	2000	430
	120	1490	2140	2220	2110	1070
	240	1840	2060	2260	1990	1600
Elongación, %	30	870	780	760	800	2800
	60	700	690	690	660	1320
	120	640	630	580	520	830
	240	620	520	500	400	660
Módulo a 300% de elongación	30	150	200	225	225	35
	60	225	400	450	525	60
	120	350	600	750	875	150
	240	500	750	975	1200	325

255228



El ejemplo anterior demuestra que:

(a) De modo completamente inesperado, el 2,6-bis-(2-hidroximetil-3-hidroximetil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol, un trifenoldimetanol con enlaces metilénicos, cura el caucho butilo en condiciones prácticas, en ausencia de un acelerador de tipo ácido.

(b) El agente de curado de este invento, cura el caucho butilo con mucha mayor rapidez y de modo más completo que la Supper Beckacite 1.001, resol fenólico agente de curado del butilo que sirve de ejemplo para el invento descrito en la patente norteamericana 2.701.895.

EJEMPLO 3.

Este ejemplo demostrará que los agentes de curado de este invento pueden también acelerarse con haluros de metales pesados tal como el $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

Se mezcló una carga de partida, en un mezclador Banbury interno, como en el ejemplo 1, pero sin el aceite hidrocarburado. Partes de esta carga de partida se mezclaron separadamente en un molino para caucho con los materiales indicados a continuación para formar una serie de productos. Partes de estos se curaron como en el ejemplo 1 a 153°C . durante los períodos indicados. Los materiales se enfriaron a la temperatura ambiente y se ensayaron convencionalmente, como se indica para determinar el grado de curado.



255228

<u>Material</u>	6	7	8	9
Carga principal (ejemplo 2)	141	141	141	141
Supper Beckacite 1.001	6.6	6.6	-	-
2,6-bis-(2-hidroxi-3-hidroxi- metil-5-terc-butylbencil)-4- terc-butylfenol	-	-	6.6	6.6
SnCl ₂ .2H ₂ O	-	1.8	-	1.8

Propiedades físicas

	Tiempo de curado (<u>minutos</u>)				
Resistencia a la tensión (libras/pulgada ²)	15	110	1900	1140	2190
	30	440	2040	1800	2290
	60	1000	2000	2280	2280
	120	1500	1820	2170	2170
Elongación (%)	15	2500	540	810	490
	30	1380	460	670	450
	60	860	380	550	390
	120	650	300	440	360
Módulo a 300% de elongación (libras/pulgada ²)	15	50	750	240	910
	30	90	990	490	1150
	60	200	1280	830	1320
	120	420	1820	1210	1430

El ejemplo anterior muestra que el cloruro estannoso acelera el curado del caucho butilo tanto con 2,6-bis-(2-hidroxi-3-hidroximetil-5-terc-butylbencil)-4-terc-butylfenol y Super Beckacite 1.001, y comunica a los

5. materiales aproximadamente el mismo grado de curado (materiales 12 y 14). Sin embargo, dado que el agente de curado de este invento, no acelerado, cura inesperadamente el caucho butilo con mucha mayor rapidez que la Super Beckacite no acelerada, existe una gran ventaja en el

10. empleo de nuestro nuevo aceite de curado para materiales



255228

que contengan o estén cerca de contener materiales textiles que pudieran convertirse en tiernos por aceleradores tales como el cloruro estannoso. Solamente los materiales 13 y 14 aclaran este invento.

5. EJEMPLO 4.

Este ejemplo demuestra la aplicación práctica de este invento con dos homólogos del trifenoldimetanol, con enlaces metilénicos, del ejemplo 3. Son el 2,6-bis-(2-hidroxi-3-hidroximetil-5-etilbencil)-4-isopropilfenol, y el 2,6-bis-(2-hidroxi-3-hidroximetil-5-terc-butilbencil)-4-metilfenol.

10. Se mezcló una nueva carga principal en un mezclador interno Banbury, igual que en el ejemplo 1. Partes de esta carga principal se mezclaron separadamente en un molino para caucho, con los materiales indicados a continuación, para formar una serie de productos, partes de los cuales se curaron a 153° durante los períodos indicados. Los materiales se enfriaron a la temperatura ambiente y se ensayaron de modo convencional, como se indica, para determinar el grado de curado.

15.

20.



255228

<u>Material</u>	10	11	12
Carga principal	147	147	147
2,6-bis-(2-hidroxi-3-hidroximetil-5- etilbencil)-4-isopropilfenol (0.018 mol)	8.4		
2,6-bis-(2-hidroxi-3-hidroximetil-5- terc-butilbencil)-4-metilfenol (0.018 mol)		8.9	
2,6-bis-(2-hidroxi-3-hidroximetil-5- terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol (0.018 mol)			9.7
Laurex	2.5	2.5	2.5

Propiedades físicas

	<u>Tiempo de curado (minutos)</u>			
Resistencia a la tensión, (libras/pulgada ²)	30	1200	1330	1690
	60	1550	1610	1910
	120	1820	1750	1940
Elongación, %	30	630	550	650
	60	600	540	600
	120	540	480	500
Módulo a 300% de elongación	30	320	410	405
	60	485	545	600
	120	695	850	835

El ejemplo anterior muestra que dos homólogos (productos 10 y 11) de 2,6-bis-(2-hidroxi-3-hidroximetil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol (producto 12) curarán también el caucho butilo en grado práctico por el método de este invento.

EJEMPLO 5.

Este ejemplo demuestra el curado del caucho butilo con diésteres bencílicos de un trifenoldimetanol con enlaces metilénicos, mediante dos ácidos alcanóicos distintos. Los dos diésteres son: 2,6-bis-(2-hidroxi-3-

25 5 2 28³¹



acetoximetil-5-terc-butylbencil)-4-terc-butylfenol y 2,6-bis-(2-hidroxi-3-estearoiloximetil-5-terc-butylbencil)-4-terc-butylfenol.

Se mezcló una carga principal en un mezclador

- 5. Banbury interno, en la proporción de 100 partes de IIR-25 (primeramente denominada GR-I-25), 40 partes de negro de humo y como ayuda para el tratamiento, una parte de Super Beckacite 1.001. La mezcla se masticó durante 10 minutos en el mezclador Banbury a 177°C., con objeto de reducir
- 10. la histéresis de los materiales finalmente curados a obtener de la carga principal, partes de la cual se mezclaron separadamente en un molino para caucho, con los materiales indicados a continuación, para formar los productos indicados. Partes de éstos se curaron a 153°, se enfriaron a
- 15. la temperatura ambiente y se ensayaron de modo convencional, como se indica, para determinar el grado de curado.

<u>Material</u>	13	14
Carga principal	141.0	141.0
2,6-bis-(2-hidroxi-3-acetoximetil-5-terc-butylbencil)-4-terc-butylfenol	9.3	-
2,6-bis-(2-hidroxi-3-estearoiloximetil-5-terc-butylbencil)-4-terc-butylfenol	-	10.0

20. Propiedades físicas

Tiempo de curado (minutos)

	15	30	60	120
Resistencia a la tensión, libras/pulgada ²	1560	2000	2310	2270
	1550	2230	2380	1680
	700	650	590	480
	760	720	620	430
Elongación, %	700	650	590	480
	760	720	620	430
	335	525	810	1135
	200	400	700	950
25. Módulo a 300% de elongación	335	525	810	1135
	200	400	700	950
	335	525	810	1135
	200	400	700	950

255228



El ejemplo anterior demuestra que dos diésteres bencílicos distintos de trifenoldimetanoles con enlaces metilénicos, curan también el caucho butilo en grado práctico, sin acelerador de naturaleza ácida.

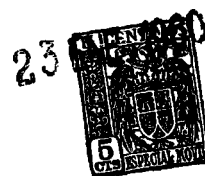
5. EJEMPLO 6.

Este ejemplo demuestra el curado de caucho butilo con el diéster clorhídrico de un trifenoldimetanol de enlaces metilénicos, a saber, con 2,6-bis-(2-hidroxi-3-clorometilo-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol.

10. Una carga principal con las proporciones de 100 partes de IRR-15 (anteriormente denominada GR-I 15, que es un copolímero de isobutileno e isopreno, 98:2, según Rubber Age 74, 561 (1954), 40 partes de negro de humo y como ayuda de tratamiento una parte de Super Beckacite
15. 1.001, se masticó durante 10 minutos en un mezclador Banbury a 177°C., con objeto de reducir la histéresis de los productos finalmente curados a preparar partiendo de la carga principal, una parte de la cual se mezcló a continuación en un molino para caucho, con el material
20. indicado a continuación, para formar el producto.

- Partes del material se curaron en moldes de 152 x 152 x 2,5 mm., bajo presión y a 153°C. durante los períodos indicados. Los distintos materiales curados se enfriaron luego a la temperatura ambiente y se ensayaron
25. de modo convencional, como se indica, para determinar el grado de curado. La resistencia a la tensión, la elongación a la rotura y el módulo a 300% de elongación, se midieron como en el ejemplo 2.

25 5 2 28



<u>Material</u>		15
Carga principal		141
2,6-bis-(2-hidroxi-3-clorometil-5-terc-butylbencil)-4-terc-butylfenol		8

Laurex

5. Propiedades físicas

Tiempo de curado (minutos)

	Resistencia a la tensión,	15	1840
	libras/pulgada ²	30	2160
		60	2030
		120	2540
10.	Elongación, %	15	550
		30	490
		60	420
		120	450
	Módulo a 300% de elongación	15	650
		30	875
		60	-
		120	1500

15. El ejemplo anterior demuestra que el diéster clorhídrico de un trifenoldimetanol con enlaces metilénicos, a saber, el 2,6-bis-(2-hidroxi-3-clorometil-5-terc-butylbencil)-4-terc-butylfenol, curará el caucho butilo en grado práctico.

N O T A

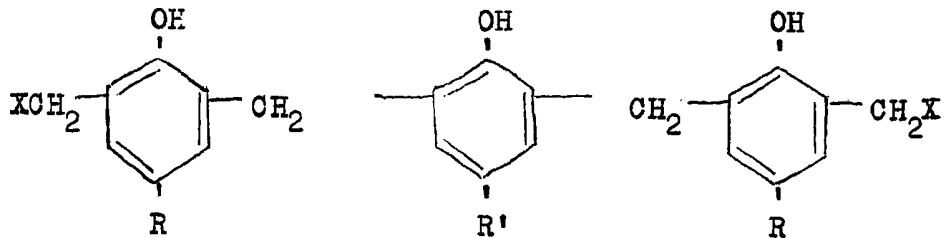
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud presentada en Norteamérica con fecha 9 de marzo de 1959, nº ser. 797.881 acogiéndose por lo tanto, a los beneficios

255228



que conceden los convenios internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para la vulcanización del caucho butilo"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1º.- Procedimiento para la vulcanización del caucho butilo, caracterizado por comprender el hacer reaccionar 100 partes en peso de un copolímero elastómero de una proporción elevada de isocolefina y de una pequeña proporción de diolefina copolimerizable con él, con de
10. 0,25 a 20 partes aproximadamente en peso de un compuesto trimuclear de la fórmula



- en la que los sustituyentes R y R, son radicales alquílicos, uno de los cuales por lo menos contiene como mínimo 3 átomos de carbono, y el sustituyente X se elige del grupo
15. constituido por radicales hidroxilo, aciloxi alifáticos que contengan como mínimo 2 átomos de carbono, y átomos de cloro y bromo, a una temperatura del orden de 125 a 200°C. aproximadamente, durante un período de 2 minutos
20. a 8 horas.

2º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el copolímero elastómero de isocolefina: diolefina es el isobutileno:

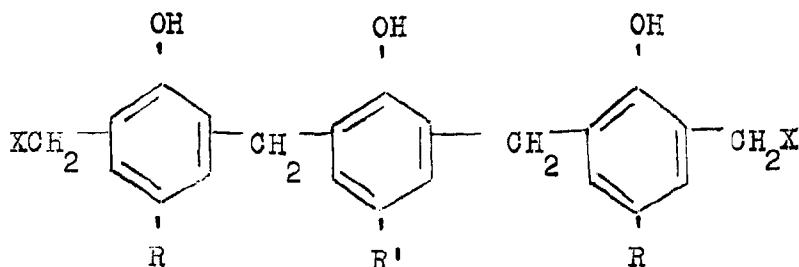
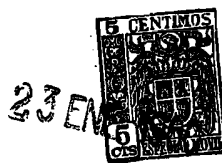
255228



isopreno.

- 3^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizado porque el agente trinuclear de curado es el 2,6-bis-(2-hidroxi-3-hidroxi-metil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol.
- 5.
- 4^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizado porque el agente trinuclear de curado es el 2,6-bis-(2-hidroxi-3-hidroxi-metil-5-terc-butilbencil)-4-terc-metilfenol.
- 10.
- 5^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizado porque el agente trinuclear de curado es el 2,6-bis-(2-hidroxi-3-acetoxi-metil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol.
- 6^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizado porque el agente trinuclear de curado es el 2,6-bis-(2-hidroxi-3-estearoil-oximetoxil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol.
- 15.
- 7^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizado porque el agente trinuclear de curado es el 2,6-bis-(2-hidroxi-3-cloro-metil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol.
- 20.
- 8^a.- Procedimiento para la vulcanización del caucho butilo, caracterizado por comprender la obtención de un vulcanizado que contenga 100 partes en peso de un copolímero elastómero de una proporción elevada de isoolefina y una proporción reducida de diolefina, y de 3 a 16 partes aproximadamente en peso de un agente trinuclear de curado, de la fórmula estructural
- 25.

-²⁶-
255228



5. en la que los sustituyentes R y R' son radicales alquílicos uno de los cuales por lo menos contiene como mínimo 3 átomos de carbono, y el sustituyente X se elige del grupo constituido por radicales hidroxilo y radicales aciloxi alifáticos, que contengan de 2 a 18 átomo de carbono, y átomos de cloro y bromo.

- 9^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8^a, caracterizado porque el copolímero elastómero de isoolefina:dioléfina es el isobutileno: isopreno.

10. 10^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8^a, caracterizado porque el agente trinuclear de curado es el 2,6-bis-(2-hidroxi-3-hidroxi-metil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol.

15. 11^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8^a, caracterizado porque el agente trinuclear de curado es el 2,6-bis-(2-hidroxi-3-hidroxi-metil-5-terc-butilbencil)-4-metilfenol.

20. 12^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10^a, caracterizado porque el agente trinuclear de curado es el 2,6-bis-(2-hidroxi-3-acetoxi-metil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol.

23 EN



25 5 228

13ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10ª, caracterizado porque el agente trinuclear de curado es el 2,6-bis-(2-hidroxi-3-estearoil-oximetil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol.

5. 14ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10ª, caracterizado porque el agente trinuclear de curado es el 2,5-bis-(2-hidroxi-3-clorometil-5-terc-butilbencil)-4-terc-butilfenol.

10. 15ª.- Procedimiento para la vulcanización del caucho butilo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
23 ENE. 1960
UNITED STATES RUBBER COMPANY.

J. GÓMEZ ACEBO Y MOGAT