

255739

PATENTE DE INVENCION

Case 26-B  
=====

*Memoria Descriptiva*

sobre:



"Procedimiento para modificar químicamente un copolímero elastómero".

=====

*Solicitante:*

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, domiciliada en: 1200, Firestone Parkway, AKRON 17, Ohio, EE.UU. de A.

=====

Este invento se refiere a composiciones perfeccionadas de caucho butilo y, más especialmente, a composiciones de caucho butilo dotadas de características muy mejoradas de curado en caliente y de resistencia a la flexión.

5.

255732



- Con anterioridad a este invento, se ha comprobado que la resistencia al curado térmico del caucho butilo, se mejora en alto grado vulcanizando este material con un fenol 2,6-dimetilol-4-hidrocarburo sustituido monómero o resinoso y, más especialmente, que el caucho butilo puede curarse con estos monómeros fenólicos y resinas en combinación con productos químicos que desprendan cloro, que aceleren la vulcanización de la composición.
- 5.
10. Estas composiciones tienen un extenso uso en el curado de elementos tales como los sacos utilizados para contener vapor y agua caliente en el interior de las cubiertas neumáticas durante la operación de vulcanización. Sin embargo, las continuas flexiones a que tales elementos están sometidos en una atmósfera caliente, causa eventualmente la ruptura de las paredes de los mismos, en los puntos de mayor esfuerzo. Este invento aumenta la duración de los artículos sometidos a flexión, y el período de resistencia al calor de las composiciones de butilo utilizadas en dichos elementos.
- 15.
- 20.

Constituye por tanto un objeto de este invento, el proporcionar una composición perfeccionada de caucho butilo. Otro objeto de este invento es proporcionar una composición perfeccionada de material constituido por caucho butilo, una resina fenolaldehido y un suavizador de una conífera.

25.

Constituye también un objeto de este invento el proporcionar un elemento de curado del



butilo vulcanizado que ofrece una resistencia muy superior al envejecimiento térmico y una flexión más elevada en atmósferas calientes en relación con los elementos de curado del butilo utilizados en la técnica anterior.

5.

Este invento obtiene perfeccionamientos inesperados por medio de la vulcanización de una composición de caucho butilo constituida por un material dimetilol-fenol y cantidades apreciables de materiales suavizadores de coníferas, tales como la rosina o resina hidrogenada y similares.

10.

Los materiales reblandecedores, de plantas coníferas, tal como se consideran en este caso, son aceites, gomas, resinas, rosina, y similares, normalmente útiles como reblandecedores y plastificadores en materiales elastómeros vulcanizables. Dichos materiales desempeñan un papel muy importante e inesperado en este invento, superior al de su función convencional de reblandecedores.

15.

20.

El caucho butilo del tipo empleado en este invento, puede fabricarse por el procedimiento descrito por Robert M. Thomas y William J. Sparks, en la Patente Norteamericana nº 2.356.128 y que comprende el preparar una mezcla de una isocolefina que tenga de 4 a 8 átomos de carbono, tal como el isobutileno, en la proporción de 70 a 99,5 partes, con una diolefina conjugada de cadena abierta, que contenga de 4 a 7 átomos de carbono, tal como el butadieno o el isopreno, en la proporción de 30 a 0,5 partes. La mezcla se

25.

275732



5. enfría a una temperatura relativamente baja, con preferencia inferior a  $-50^{\circ}\text{C}$ ., en presencia de un haluro metálico catalizador, tal como el cloruro de aluminio. La reacción de polimerización después de ulterior tratamiento, da por resultado un material elastómero vulcanizable.

- La aplicación preferida de este invento, emplea una composición de caucho butilo mezclada con un fenol dimetilo sustituido y un material conífero suavizador o reblandecedor. El material conífero, puede ser un derivado de rosina o de aceite de pino o alguno de los reblandecedores que luego se indican. Uno de estos materiales es la rosina hidrogenada que se encuentra en el comercio con el nombre de "Staybelite Resin" ( marca registrada de Hércules Powder Co., Wilmington, Delaware). Este material se obtiene por un procedimiento continuo de hidrogenación catalítica aplicado a presión elevada y presenta la forma de un sólido transparente como el vidrio, color ambar claro, no higroscópico. La rosina hidrogenada se ha utilizado en la industria del caucho para producir la pegajosidad y la plasticidad en el caucho natural y sintético, en proporciones de 1 a 5% con respecto al peso del caucho hidrocarburo. En este empleo ha servido como ayuda del tratamiento, y ha comunicado la pegajosidad o aglutinación deseada a los materiales friccionados y similares. Este material no se ha utilizado sin embargo en combinación con las resinas fenol-aldehído en las composiciones de caucho butilo
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

255732



en las que una gama más amplia de carga permite un resultado inesperado y valioso, además de la acción de ablandamiento normalmente esperada de las concentraciones inferiores.

- 5. Los fenol-dialcoholes útiles en este invento se preparan por la reacción de fenol con formaldehído en presencia alcali para formar resoles que son reactivos a causa de los grupos metilol terminales. Estos dialcoholes, al calentarse, se condensan para
- 10. formar los llamados "polímeros de condensación" o resinas. En este invento son útiles tanto la forma monómera como la resinosa. La formación de los dialcoholes, se explica en la Patente Norteamericana nº 1.996.069, concedida a Honel, mientras que el empleo
- 15. de estos materiales en el caucho butilo se describe en la Patente Norteamericana número 2.364.192.

EJEMPLO I

La composición preferida de este invento, es como sigue:

20.	<u>Control</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Caucho butilo	(&)100	-	-	-	-	-
Neopreno W (1)	3	-	-	-	-	-
Negro de humo	60	-	-	-	-	-
Amberol St. 137 (2)	12	-	-	-	-	-
25. Resina Staybelite	-	<u>2</u>	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>15</u>	<u>20</u>

- (1) La marca registrada corresponde a un caucho policloloropreno de E.I. Du Pont de Nemours & Co.Inc.
- (2) Marca registrada propiedad de Rohm & Haas Co., Filadelfia, correspondiente a 2,6-dimetilol octil fenol.
- (&) Todas las proporciones usadas en los ejemplos anterior y otros, de esta Memoria, se basan en 100 partes en peso de caucho butilo.



2-5-58

- Los compuestos anteriores se mezclaron en un molino de dos rodillos, hasta que todos los componentes se hubieron dispersado en el caucho butilo. La masa se preparó en planchas a continuación
5. y se curó en bloques de ensayo De Mattia acanalados, tal como se describe en la página 216 del Manual Vanderbilt del Caucho, edición de 1958. (Publicado por la R.T. Vanderbilt Co. Inc., 230 Park Avenue, New York ). En este ensayo las muestras acanaladas se curvan
10. repetidamente a una posición doble para que el agrietamiento se presente finalmente en la ranura. La proporción de flexado corriente, es de 300 ciclos por minuto. Las muestras se clasifican de acuerdo con las pulgadas de agrietamiento por cada pulgada de agrietamiento en el control o testigo. Las muestras ensayadas
15. proporcionaron los resultados siguientes:

	<u>Control</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
--	----------------	----------	----------	----------	----------	----------

Agrietamiento

en pulgadas

20. después de

50.000 ciclos	1	23/32	6/32	4/32	2/32	2/32
---------------	---	-------	------	------	------	------

- Una masa de fabricación del compuesto de la fórmula 2 de este ejemplo, se mezcló y se transformó en varios sacos de curado, tal como en la figura del dibujo. Con el material de control del ejemplo I,
25. se prepararon también varios sacos. Estos sacos se utilizaron en una prensa del tipo Bag-O-Matic, repetidamente, para el curado de cubiertas, hasta que cada uno de los sacos se estropeó. Los sacos de la



15722

nueva composición acusaron una ventaja con respecto a los del control, permitiendo curar una media de 640 cubiertas antes de deteriorarse, mientras que el control permitió solo el curado de 440 cubiertas.

5.

EJEMPLO II

Se preparó y vulcanizó un segundo grupo de materiales, de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo I, como sigue :

	<u>Control</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
10. Caucho butilo	100	-	-
Neopreno W	3	-	-
Negro de humo	60	-	-
Amberol St. 137	12	-	-
Resina Abitol (&)	-	<u>5</u>	<u>10</u>

15.

Los ensayos de agrietamiento se realizaron como antes se ha descrito, con los resultados siguientes:

	<u>Control</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
20. Agrietamiento en pulgadas después de 28.000 ciclos	1	4/32"	3/32"

Los compuestos que contenían alcohol hidroabietílico, acusaron una resistencia a la flexión muy superior a la del compuesto del control.

(&) Nombre Comercial para un alcohol hidroabietílico técnico derivado de la rosina, fabricado por Hercules Powder Co., Wilmington, Delaware.

495732



EJEMPLO III

	<u>Control</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Caucho butilo	100	-	-	-	-
Neopreno W	3	-	-	-	-
5. Negro de humo	60	-	-	-	-
Amberol St. 137	12	-	-	-	-
Ester de Staybelite 10 (1)	-	10	-	-	-
Resina Poly Pale (2)	-	-	10	-	-
Pentalyn H (3)	-	-	-	10	-
10. Turgum S (4)	-	-	-	-	<u>20</u>

Los materiales siguientes se mezclaron se curaron los bloques de ensayo, y se practicaron los ensayos de flexión De Mattia, como antes se indicó, obteniéndose los resultados siguientes:

	<u>Control</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Agrietamiento en pulgadas después de					
20. 50.000 ciclos	1	3/32	3/32	6/32	3/32

También en este caso los materiales de caucho butilo con la nueva combinación de la resina de fenol-aldehído con suavizadores de coníferas, acusaron una resistencia a la flexión muy superior a la del material de control.

- (1) Ester glicerólico de rosina hidrogenada
- (2) Rosina polimerizada - Hercules Powder Co.
- (3) Ester de pentaeritritol de la rosina hidrogenada - Hercules Powder Co.
- (4) Mezcla de resina ácida y terpeno, de la J.M. Huber Corporation.



255732

- Cada uno de los compuestos anteriores se mezcló de modo convencional en un molino de dos rodillos, hasta que todos los ingredientes se hubieron incorporado en la masa de caucho butilo. Cada una
5. de las masas plásticas se retiró del molino y se transformó por presión, usándose luego con éxito como sacos para una prensa Bag-O-Matic tal como se describe en la Patente Norteamericana nº 2,808.618, concedida a Soderquist.
10. Aunque en la forma preferida de este invento se usan alrededor de 10 partes de material conífero tal como rosina hidrogenada, de 3 a 20 partes de este material comunicarán propiedades mejoradas a las composiciones de butilo curadas con resina.
15. La proporción de fenol dimetil sustituido, útil en este invento, es de 2 a 20 partes, prefiriéndose 12 partes.
20. Las condiciones para el curado de una cubierta varían de 121º a 166º C., aproximadamente. En un empleo de un saco de curado de la nueva composición, la prensa de vulcanización de cubiertas se abre y se hace deslizar axialmente una cubierta sobre el saco de formación. Al cerrar la prensa, el saco se aplasta axialmente y se dilata radialmente a una forma toroidal, desde la forma cilíndrica que tenía al abrir el molde.
25. Después de pasar el saco a la forma toroidal, se inyecta en la cavidad vapor a presión elevada y a una temperatura de 166º C., aproximadamente. La temperatura elevada, junto con la flexión del saco al aplastarse a la



- forma torcoidal desde la forma cilíndrica, repetidamente en un curado tras otro, hace que los bordes acoplados del saco se agrieten y, eventualmente, se rompan en estos puntos. Como se ha demostrado, el nuevo saco
5. resiste esta flexión mejor que los sacos convencionales, permitiendo el curado de más cubiertas por cada saco antes de estropearse éste.

- Los materiales de coníferas útiles en este invento, comprenden, además de la rosina hidrogenada,
10. la rosina verdadera, los esteres glicólicos de ácidos de rosina, los esteres de glicerina de ácidos de rosina, los esteres de pentaeritritol de la rosina, alquitrán de pino, aceite de pino, turpenos a base de rosina, dipenteno y otros materiales análogos
15. así como las mezclas de estos materiales.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del presente invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones
20. 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 de Patente presentada en Norteamérica, con fecha 13 de Febrero
25. de 1.959, nº 792.997, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y 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



106789

MODIFICAR QUÍMICAMENTE UN COPOLÍMERO ELASTÓMERO";  
caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para modificar químicamente un copolímero elastómero, especialmente para obtener una composición elastómera vulcanizable, caracterizado por comprender el calentar a una temperatura de 93º a 204º C.,, durante, de 5 minutos a 3 horas, 100 partes de un copolímero de una isolefina que tenga de 4 a 7 átomos de carbono, con
10. de 0,5 a 10 % de una diolefina alifática conjugada que tenga de 4 a 8 átomos de carbono, en mezcla con un 2,6-dimetilol-4-hidrocarburo-fenol y, por lo menos 3 partes de un suavizador conífero.
15. 2ª.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el suavizador es la rosina.
20. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el suavizador es la rosina hidrogenada.
25. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el suavizador se halla presente en una proporción de 3 a 25 partes sobre la base de 100 partes ponderales de copolímero elastómero.
- 5ª.- Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de una composición elastómera que comprende 100 partes en peso de un copolímero elastómero de una isocolefina que tenga de 4 a 7

256732 10 FEB



- átomos de carbono con de 0,5 a 10 partes en peso de copolímero de una diolefina alifática conjugada que tenga de 4 a 8 átomos de carbono, un 2,6-dimetilol-4-hidrocarburo-fenol y por lo menos 3 partes de un suavizador conífero sobre la base de 100 partes de copolímero.
5. 6ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5ª, caracterizado porque el suavizador se halla presente en una proporción de 3 a 25 partes sobre la base de 100 partes en peso de copolímero.
10. 7ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5ª o 6ª, caracterizado porque el suavizador contiene rosina.
15. 8ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5ª o 6ª, caracterizado porque el suavizador contiene rosina hidrogenada.
20. 9ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5ª o 6ª, caracterizado porque el suavizador comprende un éster glicólico de rosina.
- 10ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5ª o 6ª, caracterizado porque el suavizador comprende aceite de pino.
25. 11ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 5ª a 10ª, caracterizados porque la isoolefina es isobutileno, y la diolefina es isopreno.
- 12ª.- Procedimiento para modificar

255732



químicamente un copolímero elastómero; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos que se acompañan.

5.

Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid, 12 FEB 1950

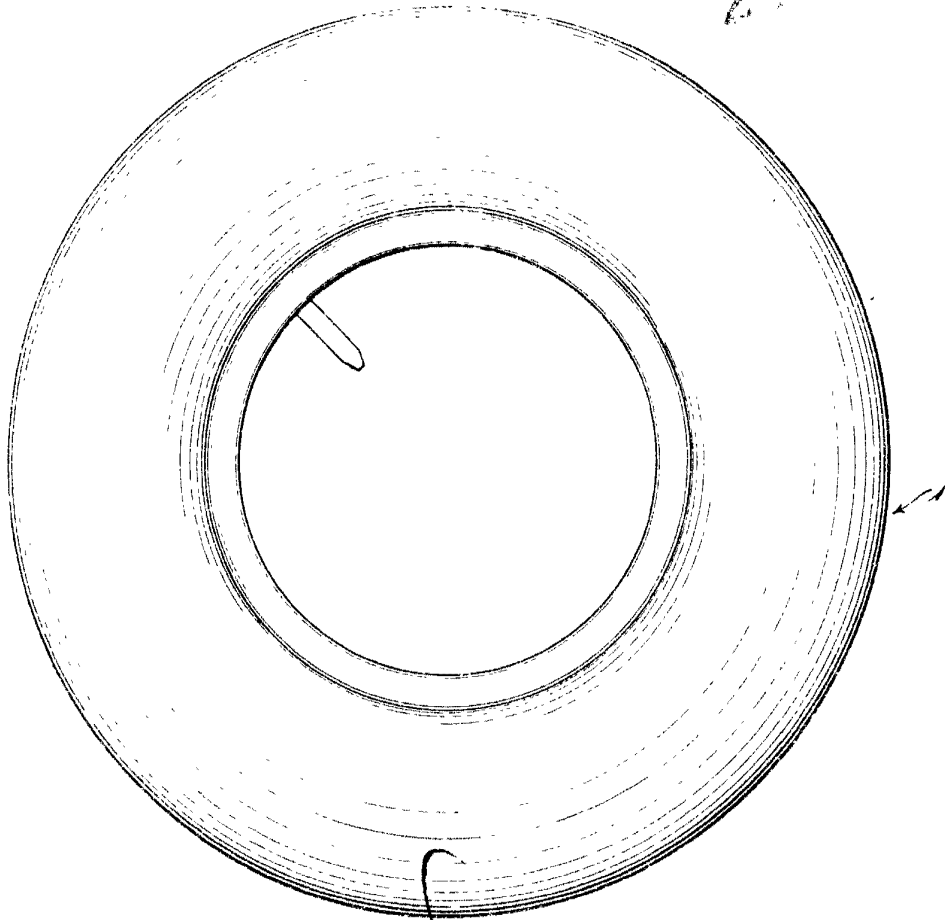
THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY

J. JOMEL ARBO Y MODEL  
P. J.

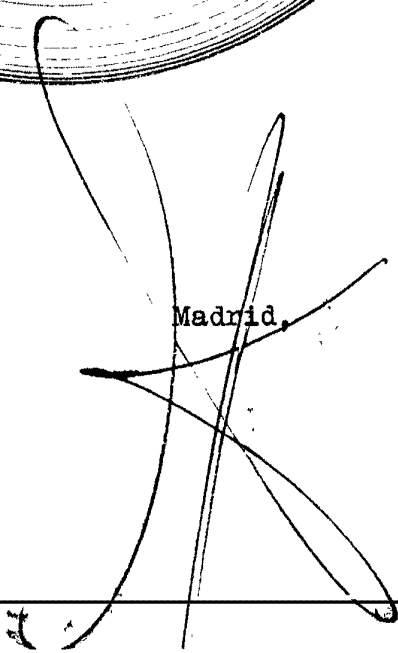
ESCALA VARIABLE.



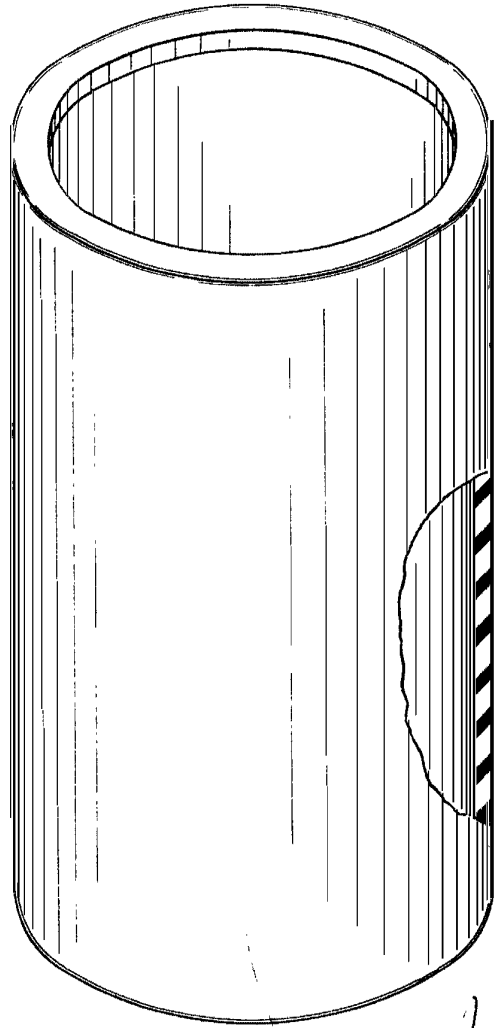
25



Madrid,



ESCALA VARIABLE



Madrid,