



259726

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ARTICULOS MOLDEADOS A BASE DE ELASTOMEROS VULCANIZADOS CON PERCOMPUESTOS ORGANICOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Societa' Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILAN (Italia), Via F. Turati, n<sup>o</sup> 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para vulcanizar artículos manufacturados a base de substancias de caucho, en el cual la adición del agente vulcanizante se efectúa por impregnación de los artículos en su forma definitiva.

5.

En las diversas fases de trabajo de los materiales de caucho, tales como mezcla, extrusión, mezcla por rodillos y moldeado, puede ser conveniente por varias razones actuar a las temperaturas más altas posible en relación con la degradabilidad del elastómero.

10.



259726

Sin embargo, cuando en las mezclas están ya presentes agentes vulcanizantes, no pueden rebasarse las temperaturas de 100-120°C a fin de evitar los fenómenos de socarrado. Esto es, evidentemente, una seria limitación para algunas operaciones: por ejemplo, en la operación de extrusión, para que pueda efectuarse a estas temperaturas, deben agregarse grandes cantidades de productos de relleno particularmente adecuados para favorecer la extrusión.

5.

El objeto de este invento es un procedimiento que elimina el inconveniente antes mencionado y que, efectuando la adición de los agentes vulcanizantes después que los artículos manufacturados de caucho han pasado por las diversas fases de trabajo, permite llevar a cabo las diversas operaciones de mezcla y moldeo a temperaturas lo más elevadas posible y lo más conveniente para los fines de trabajar las substancias de partida.

10.

15.

El procedimiento en conformidad con este invento consiste en preparar un artículo manufacturado en su forma definitiva, enfriarlo y sumergirlo en un recipiente que contiene un peróxido orgánico conveniente disuelto en acetona o alcohol (aproximadamente 20:100 g de peróxido en 1 litro de disolvente). El tiempo de inmersión varía de 1 hora aproximadamente a algunos días, según el grueso máximo del artículo manufacturado y la temperatura del baño (30-50°C); durante este tiempo el peróxido, o sea el agente vulcanizante, penetra por difusión en todo el volumen del artículo moldeado y, en el equilibrio, existe una relación definida entre la concentración del peróxido difundido en el caucho y la del disolvente.

20.

25.

30.

Luego se retira del baño el artículo manufacturado



259726

y se le coloca durante algunas horas en una estufa, en vacío, a unos 40-50°C, para evaporar la pequeña cantidad de disolvente absorbido; a continuación se le coloca en una autoclave y por último en una prensa para vulcanización a una temperatura comprendida en general entre 100°C y 220°C, según el tipo de peróxido que se emplee.

5. El procedimiento descrito es válido por lo general para todos los elastómeros que pueden vulcanizarse con ayuda de peróxidos orgánicos, tales como caucho natural, caucho de estireno, caucho de butilo, caucho de silicona, etc., pero da ventajas particulares y substanciales cuando se le aplica a los copolímeros de etileno con alfa-olefinas o a las mezclas de caucho natural y/o sintético o elastómeros obtenidos a base de polímeros olefínicos, cuyas mezclas contienen por lo menos 5 a 10% de copolímero de etileno-propileno.

10. Para llevar a cabo el procedimiento a que se refiere este invento puede emplearse cualquier peróxido, con tal que sea parcialmente soluble en líquidos que no hinchen los cauchos, tales como la acetona, la dietilcetona, el alcohol metílico, el alcohol etílico, etc. Los copolímeros de etileno con alfa-olefinas y, más particularmente, de etileno con propileno o buteno se describen en diversas patentes a nombre de la peticionaria, en las cuales se describen también varios procedimientos para obtener elastómeros vulcanizados a base de dichos copolímeros.

15. Tales copolímeros y los productos vulcanizados correspondientes son productos completamente nuevos en la especialidad, que difieren de los copolímeros y elastómeros tradicionales debido a un conjunto de características



253725

estructurales y fisicoquímicas.

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que las mezclas que contienen, o están hechas a base de, por lo menos 5% en peso de copolímeros de etileno con alfa-ole-

5. finas, se vulcanizan por impregnación después del moldeo. Estas mezclas pueden contener, además de los productos de relleno usuales, cantidades de azufre variables entre 0,1 y 3%, calculado a base del peso de la mezcla, o de preferencia entre 0,1 y 3 átomos-gramos de azufre por mol de
10. peróxido. Los copolímeros empleados tienen un peso molecular de 50,000 a 500,000, y de preferencia de 80,000 a 180,000, y contienen de 40 a 65% de propileno o buteno por mol. Las ventajas del procedimiento a que se refiere este
15. invento se ilustrarán a continuación, haciendo referencia a la producción de artículos especiales, tales como cables eléctricos, tubos, hilos, etc.; sin embargo, es evidente que se obtienen ventajas notables en la preparación de cualquier artículo a base de copolímeros de etileno-alfaolefina o que contenga copolímeros de etileno-alfaolefina.

20. EJEMPLO 1.

Preparación de cables eléctricos.

25. Los cables para el transporte de la energía eléctrica tienen una camisa aislante que puede consistir en materiales elásticos o plásticos; el primer grupo comprende cauchos vulcanizados tales como el caucho natural, el caucho de copolímero de butadieno-estireno, el caucho de butilo, el caucho de silicona y el caucho de copolímero de etileno-propileno; el segundo grupo comprende plásticos tales como el polietileno, el polipropileno y el cloruro
30. de polivinilo.



259728

Las dificultades de extruir cauchos puros, agravadas por el hecho de que, como se ha dicho antes, no pueden excederse en esta operación las temperaturas de 100-120°C, inducen a los fabricantes a emplear mezclas que contienen grandes cantidades de sustancias de relleno (en general caolín o carbonato cálcico).

5.

Sin embargo, estas sustancias de relleno reducen las propiedades eléctricas del elastómero original; existe, en efecto, un descenso en la resistividad volumétrica, un aumento en la constante dieléctrica y en las pérdidas dieléctricas, mayor absorción de agua y mayor posibilidad de fallos a causa de la distribución imperfecta de las sustancias de relleno.

10.

El empleo de plásticos no plantea problemas particulares de extrusión: esta operación es fácil incluso sin empleo de sustancias de relleno, con tal que la operación se efectúe a temperaturas suficientemente elevadas; por otra parte, la termoplasticidad de estas sustancias es un serio inconveniente porque, en caso de corto circuito de una duración dada, en los cuales pueden alcanzarse en el conductor temperaturas de 150°C o más, todo el cable puede resultar perjudicado a causa de la fusión o gran reblandecimiento de la camisa aislante, dando por resultado un desplazamiento del propio conductor; además, los cables gruesos se fabrican normalmente con temperaturas de trabajo de 70-90°C, a las cuales empiezan a ablandarse los plásticos.

15.

20.

25.

Por ejemplo, se ha realizado un intento con polietileno para evitar estos inconvenientes mediante el entrecruzamiento de la camisa aislante con rayos beta o gamma; pero este sistema implica el uso de aparatos muy caros.

30.



25. 723

Aplicando el procedimiento a que se refiere este invento, existe ahora la posibilidad de preparar la camisa aislante de los cables eléctricos a base de elastómeros puros, sin ninguna substancia de relleno, por extrusión a

5. temperaturas mayores que las permitidas por la presencia de agentes vulcanizantes.

Se prepararon con fines experimentales cables pequeños que tenían las características siguientes:

longitud	50 m aproximadamente
10. sección del conductor	16 mm <sup>2</sup>
espesor de la camisa aislante	5 mm.

Se empleó tal cual es un copolímero de etileno-propileno. La temperatura de extrusión fué de 200°C aproximadamente. El copolímero de etileno-propileno, a causa de su consistencia y su permeabilidad a los gases, dió artículos

15. extruídos particularmente suaves, compactos y exentos de agujeros de sopladura.

Inmediátamente después de la extrusión los cables se sumergieron en agua a 20°C para enfriarlos; después de

20. secarlos con una corriente de aire, se les bobinó en cárretes y se les sumergió en un baño de acetona a 40°C en el cual se había disuelto peróxido de tetracloro-butilo terciario (50 g de peróxido en 1 litro de acetona). El tiempo de inmersión fué de 20 horas; los cables se secaron

25. a continuación en una estufa a 40°C, en vacío, durante unas 2 horas y por último se colocaron en una autoclave a 150°C durante 60 minutos para vulcanización.

Al final de la vulcanización se determinaron según las normas ASTM D 470-58T la rigidez dieléctrica y la resistencia eléctrica de la camisa aislante, obteniéndose así

30.



259726

16.5

los resultados siguientes:

	tensión máxima tolerada (voltios)	69,000
	campo eléctrico máximo tolerado (voltios/mm)	24,000
	resistencia eléctrica ( $M \Omega$ /km)	35,000
5.	resistividad eléctrica ( $\Omega$ x cm)	$2 \times 10^{16}$

La camisa aislante, convenientemente separada del conductor, se sometió a las pruebas mecánicas según la norma ASTM D 412-51T, con los siguientes resultados:

	resistencia a la tracción ( $Kg/cm^2$ )	32
10.	elongación a la rotura (%)	600
	módulo a 300% de elongación ( $Kg/cm^2$ )	11

Para aumentar la resistencia a la tracción del copolímero de etileno-propileno, se prepararon mezclas de partida con los plásticos siguientes: polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo y poliestireno; de todos modos, puede emplearse como agente reforzante cualquier resina que tenga buenas propiedades de aislamiento eléctrico. Por ejemplo, se prepararon camisas aislantes dotadas de una resistencia a la tracción de 70-75  $kg/cm^2$  a base de mezclas que contenían 30 partes de polietileno.

15.

20.

Se prepararon también de acuerdo con el procedimiento antes mencionado, cables pequeños a base de copolímero de etileno-buteno, a base de caucho natural y a base de caucho de copolímero de estireno-butadieno, con buenos resultados.

25.

EJEMPLO 2.

Se preparó una mezcla de 80 partes de copolímero de etileno-buteno (relación molar de los monómeros, 60/40) con 20 partes de polietileno (grado 10).

30.

Con esta mezcla se preparó, por extrusión a temperatura de 190°C aproximadamente, un cable con una longitud



259726

de 200 m, en el cual el conductor tenía un diámetro de 4 mm y la camisa aislante un espesor de 2 mm.

5. Inmediatamente después de la extrusión se sumergió el cable en agua a 20°C para enfriarlo, luego se le secó en una corriente de aire, se le arrolló en un carrete y se le sumergió en un baño de acetona a 40°C que contenía peróxido clorado de dibutilo terciario (50 g de peróxido por litro de acetona).

10. La inmersión duró 12 horas; a continuación se secó el cable en una estufa a 40°C, en vacío, durante 1 hora aproximadamente y por último se le colocó en una autoclave a 150°C durante 40 minutos para vulcanizarlo.

15. Después de la vulcanización se midieron las propiedades eléctricas de la camisa aislante, con los siguientes resultados (ASTM-D 470-58T):

tensión máxima tolerada (voltios)	32,000
campo eléctrico máximo tolerado (voltios/mm)	23,000
resistencia eléctrica (M Ω/Km)	16,000
resistividad eléctrica (Ω x cm)	1,5 x 10 <sup>-16</sup>

20. La camisa aislante, convenientemente separada del conductor, se sometió a pruebas mecánicas (ASTM-D 412-51T) con los resultados siguientes:

resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	64
elongación a la rotura (%)	650
módulo a 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	23

25. Cables hechos como se ha descrito antes se prepararon también a base de mezclas de copolímero de etileno-buteno con 10-20% de polipropileno.

E J E M P L O 3.

30. Vulcanización de artículos manufacturados que constan

259726



en esencia de polietileno o polipropileno.

5. Durante las pruebas descritas en los Ejemplos 1 y 2, se ha observado otra importante consecuencia del invento que aquí se presenta, relativa a la posibilidad de vulcanizar, después del moldeo, artículos manufacturados que constan en esencia de polietileno o polipropileno.

10. Es ya sabido que el polietileno y el polipropileno pueden vulcanizarse con ayuda de peróxidos orgánicos; sin embargo, el moldeo o la extrusión de estas substancias requieren temperaturas tan elevadas que no pueden emplearse mezclas que contengan ya el agente vulcanizante. Por el procedimiento de impregnación a que se refiere este invento, la vulcanización de los artículos manufacturados acabados hechos con dichas substancias se vuelve posible; sin embargo, a causa de la cristalinidad relativamente elevada de estas substancias, para obtener, por el método descrito y dentro de un tiempo relativamente breve, una absorción de peróxido suficiente para un buen resultado, se ha comprobado que deben mezclarse con dichas substancias cantidades

15. dadas de copolímero de etileno-propileno (o también de otros elastómeros).

20.

25. En las pruebas efectuadas por nosotros se ha observado que, según el grado de entrecruzamiento deseado, son suficientes 5 a 50, y de preferencia 20 a 40, partes de copolímero por 100 partes de polietileno, y 10 a 60 partes, de preferencia 30 a 50 partes, de copolímero por 100 partes de polipropileno.

30. A base de una mezcla que contenía 100 partes de polietileno y 30 partes de copolímero se prepararon, por moldeo a las mejores temperaturas permitidas por esta mez-



cla, cable eléctrico, tubos de diversos tamaños, recipientes de todos tipos y artículos para servicios médicos, La vulcanización se efectuó directamente sobre los artículos manufacturados por el método descrito en el Ejemplo 1. Los artículos así vulcanizados se colocaron durante 10 horas en una estufa a 150°C y todos mantuvieron su forma y consistencia, adquiriendo propiedades elásticas semejantes a las del caucho.

5. Con una mezcla que contenía 100 partes de polipropileno y 40 partes de copolímero de etileno-propileno, se prepararon de manera semejante diversos artículos manufacturados; estos artículos se mantuvieron durante 4 horas a 200°C; con resultados semejantes a los obtenidos con las mezclas de polietileno.

E J E M P L O 4.

10. Producción de tubos o artículos extruídos en general.

15. Por una técnica substancialmente igual a la descrita en el Ejemplo 1, y empleando copolímero puro de etileno-propileno, se prepararon por extrusión a temperatura de 200°C tubos y artículos extruídos de forma y tamaño diferente.

20. Los mismos artículos manufacturados se prepararon también a base de mezclas de copolímero de etileno-propileno con cantidades variables de negro animal o sílice y azufre; con estas mezclas la temperatura de extrusión fué de 160-170°C.

25. La "impregnación" y la vulcanización se efectuaron de acuerdo con el método que es objeto de este invento, obteniéndose muy buenos resultados. Pruebas semejantes se llevaron a cabo empleando copolímero de etileno-buteno, caucho natural y copolímero de estireno-butadieno.

30.



250726

E J E M P L O 5.

Laminado y fricción de telas con mezclas particularmente duras o sobre telas que tienen una trama particularmente espesa.

5. Conocidas son las operaciones en que se extienden sobre telas capas más o menos altas de mezclas de caucho por medio de calandradoras de 3 o 4 cilindros.

10. También es sabido que cuando se opera con mezclas muy blandas o con telas que tienen una trama muy dispersa, puede obtenerse una "humectación" muy buena de los hilos de la tela incluso a temperatura no muy elevada.

15. Por el contrario, cuando se emplean telas espesas o mezclas duras, existe tendencia a aumentar tanto como es posible la relación de fricción y la temperatura de los rodillos, para tener una penetración suficiente de la mezcla en la tela.

20. El aumento de temperatura no puede exceder, como es lógico, de los límites fijados por el agente vulcanizante contenido en la mezcla, y las relaciones de fricción no pueden aumentarse por encima de ciertos límites.

25. Aplicando el método a que se refiere este invento, es posible preparar mezclas exentas de agente vulcanizante, laminarlas a temperaturas muy elevadas y luego agregar el agente vulcanizante (peróxido orgánico) por impregnación en una operación consecutiva.

Con el fin de examinar este método se preparó una mezcla compuesta de:

30.	copolímero de etileno-propileno	100 partes
	negro de humo HAF	60 "
	azufre	0,5 "



25726

Esta mezcla, que tenía una viscosidad Mooney de 160 puntos a 100°C, se extendió sobre una tela de algodón muy compacta (del tipo de tela para filtro).

5. La operación resultó satisfactoria solamente cuando se calentaron los cilindros a 160°C; a esta temperatura la mezcla fué suficientemente flúida y penetró la trama de la tela, formando así una lámina compacta bien adherida a la tela.

10. La mezcla así preparada se sumergió en un baño de acetona a 40°C en el cual se había disuelto peróxido de tetracloro-butilo terciario (20 g de peróxido en 1 litro de acetona). El tiempo de inmersión fué de 1 hora. A continuación se secó la tela revestida de caucho en una estufa en vacío durante 1 hora aproximadamente y por último se la colocó en una autoclave a 150°C durante 30 minutos para su vulcanización.

15. Se comprobó la solubilidad colocando muestras (tamadas de varios puntos de la tela) en tetracloruro de carbono a 30°C durante 24 horas. El valor máximo de solubilidad resultó ser del 5%.

20. A base de la determinación de la dureza efectuada con un microdurómetro sobre la capa de caucho, se obtuvieron valores variables entre 60 y 62, o sea buenos índices de vulcanización.

25. E J E M P L O 6.

Producción de hilos que presentan elongación muy elástica junto con excelente elasticidad de rebote y muy buena resistencia al envejecimiento.

30. Como es sabido, la producción de hilos muy elásticos se ha efectuado hasta ahora cortando (por medio de



259 29

máquinas adecuadas) láminas delgadas de caucho vulcanizado en tiras que tienen una longitud igual al espesor de la lámina o bien hilando o coagulando en baños adecuados filamentos obtenidos a base de látex concentrado vulcanizable.

5. Los hilos obtenidos por estos métodos convencionales a base de polímeros naturales o sintéticos, a causa de la gran superficie del artículo y la pobre resistencia del producto al envejecimiento no pueden emplearse en condiciones particulares y deben protegerse casi siempre con una camisa de hilos más resistentes, arrollada de
10. manera que no limite las elongaciones.

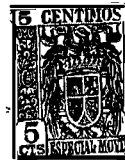
- Aplicando el procedimiento a que se refiere este invento, es posible ahora obtener hilos elásticos que tienen excelentes características de resistencia mecánica, térmica,
15. química y eléctrica, a base de copolímeros amorfos saturados de etileno con propileno y/o buteno o bien a base de mezclas constituidas esencialmente por dichos compuestos.

- Los hilos se obtienen por simple extrusión seca y se someten luego a impregnación con el peróxido y seguidamente a vulcanización.
- 20.

Las ventajas substanciales que se derivan de la aplicación del procedimiento a que se refiere este invento pueden enumerarse como sigue:

- a) Los copolímeros empleados como base de las mezclas tienen características mecánicas muy buenas y, más particularmente, resistencia muy elevada a la tracción; presentan también excepcional resistencia a la luz, el calor, los ácidos, las bases, los oxidantes y el ozono; además tienen elevadas características eléctricas.
- 25.

- Estas características permiten emplear tales hilos
- 30.



25 1726

en las condiciones más difíciles sin necesidad de protección ninguna.

5. b) La hilatura se efectúa sin empleo de disolventes, los cuales implican aparatos de recuperación y pérdidas inevitables. Resulta, por consiguiente, un proceso particularmente económico.
10. c) Las mezclas para hilatura no contienen agente vulcanizante y son estables al calor hasta 300°C y más, incluso durante tiempos prolongados, lo que permite trabajar a la temperatura a la cual corresponde la viscosidad más adecuada para la hilatura.
15. d) La adición de agentes vulcanizantes por difusión después de la hilatura permite actuar con peróxidos de los tipos más diferentes, sin tener que preocuparse acerca el empleo de agentes vulcanizantes que no causen prevulcanización durante la hilatura. La posibilidad de agregar el agente vulcanizante al hilo ya formado permite también la corrección de las vulcanizaciones que no son perfectas por defecto del agente vulcanizante.
20. El peróxido puede agregarse también efectivamente, a un hilo previamente vulcanizado, con el fin de obtener mayor grado de vulcanización.
- Las operaciones de hilatura y vulcanización pueden describirse esquemáticamente como sigue:
25. Se calienta a 200-280°C, en un recipiente de metal mantenido bajo nitrógeno (recipiente que puede estar compuesto por un extrusor, adecuadamente calentado y mantenido bajo nitrógeno) el copolímero o su mezcla con sustancias de relleno, con o sin azufre (sin peróxido).
30. Calentado de ese modo, el polímero se vuelve flú-



163

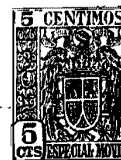
259726

- do y puede enviarse directamente a la bomba de hilar que alimenta la hilera. La hilera está colocada inmediatamente encima del recipiente de agua refrigerante y los filamentos que salen de la hilera se enfrían rápidamente, con lo que se evita todo lo posible la oxidación superficial de los filamentos calientes (para tal objeto puede emplearse una cámara de nitrógeno). Los filamentos compactos y fríos se secan y se pasan por un baño que contiene la solución de peróxido, en la cual se impregnan hasta el contenido deseado de peróxido con modalidades y operaciones semejantes a las que se han ilustrado en los ejemplos precedentes.

- 5.
- 10.
- Los filamentos que contienen el peróxido pueden hacerse girar en una centrífuga y las tortas obtenidas pueden vulcanizarse en autoclave con vapor; la operación puede efectuarse también en forma continua pasando los filamentos que contienen el peróxido por un baño de aleaciones que funden a unos 150°C, o bien por cualquier otro método de tratamiento térmico continuo.

- 15.
- 20.
- Para los ensayos que se describen a continuación, puede emplearse un sencillo aparato que se representa esquemáticamente en el dibujo adjunto.

- 25.
- 30.
- Consiste en esencia de un recipiente de hierro cilíndrico (2) calentado eléctricamente (1) y que tiene dentro un émbolo accionado por presión de nitrógeno de 20-50 atmósferas. Una hilera de copa con 18 agujeros de 0,2 mm de diámetro (3), provista de una red filtrante de 13,000 mallas/cm<sup>2</sup>, sostenida por otras dos redes de 900 y 1500 mallas/cm<sup>2</sup> respectivamente, está aplicada mediante una tuerca circular a la parte inferior del mencionado recipiente. En el dibujo no se representa la bomba de engr-



259726

najes para la alimentación de la hilera a volumen constante.

Los filamentos que salen de la hilera entran directamente en el baño (4), el cual, de acuerdo con los ejemplos, puede ser un baño de enfriamiento o un baño de enfriamiento e impregnación.

5.

Los hilos de acuerdo con este ejemplo y con los siguientes se obtuvieron con dicho aparato, pero variando la composición de la mezcla de hilatura y las modalidades de impregnación y vulcanización.

10.

Hilatura de copolímeros de etileno-propileno cargados con negro de humo y en presencia de azufre.

La mezcla para hilar tenía la composición siguiente:

	copolímero de etileno-propileno (peso molecular 100,000-120,000)	100 partes
15.	negro de humo HAF (Kosmos 60)	50 "
	azufre	0,5 "

Se cargó esta mezcla en el recipiente (2) y se comprimió con el émbolo. Se cerró el recipiente, se le conectó con un cilindro de nitrógeno provisto de reductor de presión y se calentó a 200-220°C.

20.

La presión de nitrógeno se reguló a unas 30 atmósferas y el hilo que salía de la hilera se refrigeró en agua y enrolló en el carrete (6).

25.

El hilo resultó ligeramente pegajoso, pero los diversos filamentos eran todavía separables unos de otros. La madeja así producida se sumergió en el baño de impregnación a temperatura ambiente durante 1 hora.

El baño constaba de:

	acetona	80 partes
30.	peróxido clorado de butilo terciario	20 "



259726<sup>1</sup> 6.11.

El hilo así tratado se vulcanizó en la autoclave con vapor a presión de 5 atmósferas durante 30 minutos.

El hilo vulcanizado presentó las características siguientes:

5.	Número total de los 18 filamentos	190 deniers	194 deniers
	Tenacidad g/den	0,18	0,16
	Elongación a la rotura %	420/470	420/450
	Elongación permanente % después de estiraje a 200% durante 1 hora y de un descanso de 1 minuto	8	7

E J E M P L O 7.

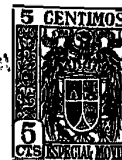
10. Hilatura y vulcanización de mezclas que contienen 20% de polipropileno.

La mezcla para hilar constaba de:

	copolímero de etileno-propileno	100 partes
	polipropileno	20 "
15.	azufre	0,5 "

Esta mezcla se cargó en el aparato y se hiló con las modalidades descritas, salvo para la presión de nitrógeno, que se reguló cada vez según el ritmo de extrusión deseado.

20. El hilo, recogido en un carrete, se sumergió durante 1 hora en el baño de impregnación descrito en el Ejemplo 5 y, después de vulcanización en autoclave a 5 atmósferas durante 30 minutos, presentó las características siguientes:



200 20

Número total de los 18 filamentos	185	205
Tenacidad g/den	0,09	0,07
Elongación a la rotura %	220/320	170/290
Elongación permanente %	15-17	16-20

Examinados al microscópio, estos filamentos mostraron algunas irregularidades en el diámetro, hecho que puede explicar en parte las bajas características mecánicas. Prueba de la resistencia al envejecimiento, efectuada en hilos producidos según los ejemplos 6 y 7.

5.

Como puede observarse, los compuestos antienviejecedores se excluyeron voluntariamente de las mezclas, para subrayar las características de resistencia del polímero empleado.

10.

a) Los hilos producidos en los ejemplos 6 y 7 se sumergieron en ácido nítrico frío al 68% durante 30 días; después de este tratamiento, las características de los productos, comparadas con las de los productos antes del tratamiento, fueron las siguientes:

15.

Hilos del ejemplo 6

Número total de los 18 filamentos (ejemplo 1)	antes del tratamiento en HNO <sub>3</sub> 190 den	después del tratamiento en HNO <sub>3</sub> durante 30 días 195 den
tenacidad en g/den	0,18	0,1
elongación a la rotura %	450	520
elongación permanente %	8	14



1 E J

259028

Hilos del ejemplo 7

	antes del tratamiento en $\text{HNO}_3$	después del tratamiento en $\text{HNO}_3$
número de los 18 filamentos	185	190
tenacidad en g/den	0,09	0,05
elongación a la rotura %	220/320	350
elongación permanente %	17	25

b) Los hilos producidos en los ejemplos 6 y 7 se sumergieron en ácido sulfúrico frío al 98% durante 30 días; después de este tratamiento sus características, comparadas con las de los hilos no tratados, fueron las siguientes:

Hilos del ejemplo 6

	antes del tratamiento con $\text{H}_2\text{SO}_4$	después del tratamiento con $\text{H}_2\text{SO}_4$
número total de los 18 filamentos	190	192
tenacidad en g/den	0,18	0,12
elongación a la rotura %	450	320
elongación permanente %	8	12

Hilos del ejemplo 7

número total de los filamentos	188	192
tenacidad en g/den	0,09	0,055
elongación a la rotura %	220/320	190
elongación permanente %	17	22



26-128

c) Los hilos producidos como se ha descrito en los ejemplos 6 y 7 se colocaron en una estufa con respiradero, a 100°C, durante 8 días. Después de este tratamiento los hilos del ejemplo 7 resultaron ligeramente pegajosos, pero los filamentos podían separarse todavía.

Las características después de este tratamiento fueron las siguientes:

Hilos del ejemplo 6

	antes del tratamiento con $H_2SO_4$	después del tratamiento con $H_2SO_4$
número total de los 18 filamentos en deniers	190	185
tenacidad en g/den	0,18	0,12
elongación a la rotura %	420/470	420
elongación permanente %	8	12

Hilos del ejemplo 7.

	antes del tratamiento con $H_2SO_4$	después del tratamiento con $H_2SO_4$
número total de los 18 filamentos, en deniers	185	180
tenacidad, en g/den	0,09	0,06
elongación a la rotura %	420/470	420
elongación permanente %	8	12

d) Los hilos producidos en los ejemplos 6 y 7 se colocaron a 30 cm de distancia de una lámpara ultravioleta de 100 vatios, provista de espejo reflector; los hilos se expusieron a estas



radiaciones durante 48 horas.

259726

Sus características figuran en las tablas que siguen:

Hilos del ejemplo 6

	antes de exposición a la luz ultravioleta	después de exposición a la luz ultravioleta durante 48 horas
número total de los 18 filamentos	190	190
tenacidad en g/den	0,18	0,11
elongación a la rotura %	420/470	470
elongación permanente %	8	14

Hilos del ejemplo 7

	antes de exposición a la luz ultravioleta	después de exposición a la luz ultravioleta durante 48 horas
número total de los 18 filamentos	185	180
tenacidad en g/den	0,09	0,06
elongación a la rotura %	220/320	250
elongación permanente %	15/17	20

- La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.
- 5.



259726

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 11 963, depositada el 17 de Julio de 1.959:

5. 1. Procedimiento para preparar artículos moldeados a base de elastómeros vulcanizados con percompuestos orgánicos, caracterizado por el hecho de que mezclas de substancias cauchosas o plásticas con o sin substancias de relleno y aditivos y que contienen, por lo menos en parte, copolímeros de etileno con alfa-olefinas y azufre se preparan, extruyen, laminan y/o moldean por compresión a las máximas temperaturas más convenientes para los propósitos de moldeo, produciendo así
10. artículos que tienen la forma definitiva, se enfrían los artículos moldeados, se someten a un tratamiento de impregnación con el percompuesto orgánico, se secan y por último se vulcanizan.
15. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las mezclas contienen por lo menos 5% de copolímeros de etileno-propileno o etileno-buteno, preparados con catalizadores de coordinación y que tienen un
20. peso molecular comprendido entre 50 000 y 500 000, de preferencia entre 80 000 y 180 000, y un contenido de polipropileno o polibuteno de 40 a 50% por mol.
25. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que en la mezcla se emplean uno o más elastómeros escogidos en el grupo constituido por el



259726

caucho natural, el caucho de copolímero de estireno-butadieno, el caucho de silicona, el polietileno, el polipropileno, el cloruro de polivinilo y el poliestireno.

4. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, en el cual las mezclas de partida contienen de 0,1 a 3% en peso de azufre, de preferencia 0,1 a 3 átomos-gramo de azufre por mol de peróxido absorbido.

5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el artículo moldeado se enfría y se pasa por un baño que contiene de 10 a 110 gramos (por litro de disolvente) de un peróxido orgánico disuelto en un compuesto que no es disolvente para el elástomero o los elastómeros de la mezcla.

6. Procedimiento para preparar artículos moldeados a base de elastómeros vulcanizados con percompuestos orgánicos.

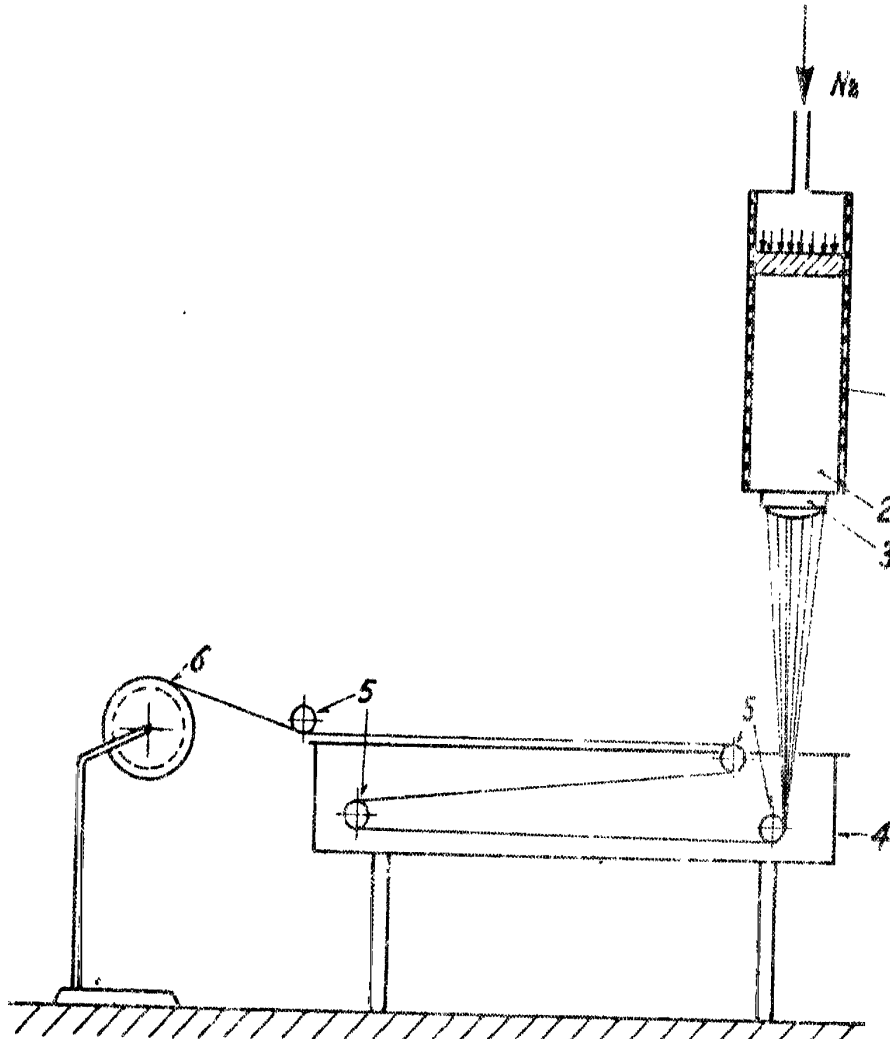
Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de veintitrés hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y acompañadas de una lámina de dibujos.

Madrid, a 16 de Julio de 1.960.

p. a.



250720



250720

Madrid, 16 Julio de 1960  
p.a. Jaime Isern Miralles