

259812

259812

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

por "PROCEDIMIENTO PARA VULCANIZAR POLIMEROS Y COPOLIMEROS OLEFINICOS SATURADOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETE GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en MILAN (Italia) Via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para vulcanizar polímeros y copolímeros olefínicos saturados, más particularmente copolímeros de etileno/propileno y de etileno/buteno, con percompuestos orgánicos en presencia de llenadores ácidos.

5.

Es sabido que la vulcanización de elastómeros diénicos con peróxidos orgánicos está influida por la acidez del llenador o carga de relleno y que puede mejorarse la vulcanización por la simple adición de sustancias básicas a las mezclas que se han de vulcanizar.

10.

Sin embargo, se ha comprobado que para los políme-



ros y copolímeros saturados de alfa-olefinas o de alfa-olefinas entre sí y/o con etileno, que pueden vulcanizarse con peróxidos y compuestos sulfurosos o quinónicos, la presencia de llenadores ácidos impide con frecuencia el entrecruzamiento o la vulcanización.

5.

En estos casos, ni por adición de un exceso de peróxido ni por adición de sustancias básicas, más particularmente de óxidos metálicos, se logra llevar la vulcanización a un grado satisfactorio; el óxido metálico con frecuencia empeora los resultados. El problema de la vulcanización de estos elastómeros saturados en las condiciones

10.

antes mencionadas es, por consiguiente, particularmente complejo y a fin de obtener productos satisfactorios se necesita recurrir a un ajuste especial de la composición de la mezcla que ha de vulcanizarse y del proceso que ha de adoptarse.

15.

Objeto de este invento es un procedimiento que permite vulcanizar polímeros y copolímeros olefínicos saturados con peróxidos orgánicos en presencia de llenadores ácidos, sin el inconveniente de reducir o impedir el entrecruzamiento.

20.

De conformidad con este invento, el objeto antes mencionado se obtiene empleando en las mezclas de vulcanización sustancias básicas correctivas particulares, sometidas previamente a tratamientos adecuados.

25.

Según una primera característica del invento, se ha comprobado que se obtienen resultados de vulcanización muy buenos empleando como sustancias correctoras óxidos, hidróxidos, sales básicas y sales débilmente ácidas de metales pertenecientes a los grupos 1º, 2º, 3º u 8º del

30.



3- 259812

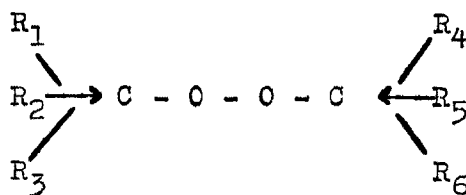
Sistema Periódico, en cantidad variable de 0,1 a 20% en peso con respecto al llenador, junto con cantidades, variables de 0,1 a 10% en peso con respecto al llenador, de sustancias básicas orgánicas adecuadas, tales como, por ejemplo

- 5. difenilguanidina, hexametilendiamina, piridina, trietanolamina, etc., o de productos orgánicos básicos obtenidos por condensación de amoníaco, formaldehído y cloruro de etilo (por ejemplo, un compuesto conocido como Vulcafor EFA) o una mezcla de tiazol y hexametilentetramina conocida como Vulcafor FN, etc.

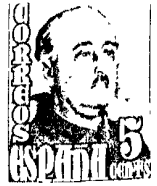
Según otra característica de este invento, para hacer altamente eficaces estas adiciones, el copolímero debe mezclarse primeramente con el llenador ácido en una mezcladora Bambury a la temperatura de 100 a 160°C, de preferencia a unos 130°C; los correctivos deben agregarse después del llenador, también en una mezcladora Bambury a 100-160°C, de preferencia a 130°C, y la mezcla se trabaja luego a esta temperatura durante unos 10-15 minutos.

- 15.
- 20. Las cantidades de azufre y peróxido pueden agregarse a continuación en una mezcladora de rodillos a temperatura de 5 a 50°C, de preferencia a temperatura de 20° a 30°C.

Se obtienen en general resultados muy buenos con peróxidos de los tipos:



- 25. en la cual R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son radicales alquílicos o arílicos.



259312

5. La cantidad de peróxido que debe agregarse a la mezcla está comprendida entre 0,5 a 10% en peso del peróxido, referido a las partes en peso de copolímero de la mezcla, mientras que la adición de azufre está comprendida entre 0,0001 y 20, de preferencia entre 0,5 y 1,5 gramos átomo de azufre por mol de peróxido.

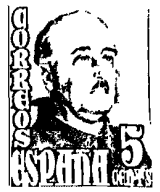
10. La vulcanización se efectúa según las modalidades y condiciones descritas en la patente italiana Nº 587,681 y de preferencia según las mencionadas en la primera patente de adición registrada en 7 de Julio de 1959. Los copolímeros de etileno/propileno contienen de 40 a 65% de polipropileno por mol y tienen un peso molecular comprendido entre 60,000 y 500,000, de preferencia entre 80,000 y 220,000.

15. Algunos de los resultados obtenidos figuran en los ejemplos, que son ilustrativos sin ser limitativos. Las pruebas de tensión se efectuaron cortando, de láminas vulcanizadas que tenían un tamaño de 120 x 120 x 2 mm y se habían preparado en una prensa, probetas del tipo C según la norma ASTM D 412, y sometiéndolas a tensión con un coeficiente de separación de las grapas de 500 mm por minuto.

20. El alargamiento residual se determinó en probetas que tenían una porción útil de 5 mm, mantenidas bajo tensión a un alargamiento de 200% durante 1 hora y luego soltadas, midiendo su longitud al cabo de 1 minuto. Como módulo de elasticidad significamos el valor de carga a 300% de alargamiento.

E J E M P L O 1.

30. 100 partes de copolímero de etileno/propileno con un peso molecular de 60,000 y un contenido por mol de 47,5% de propileno se trabajaron en una mezcladora Bambury



5. a 130°C hasta obtener una masa suficientemente plástica; luego se agregaron 0,5 partes de 2,6-butil terciario-4-metilfenol (Catalin AC/3), 100 partes de caolín, 2 partes de óxido de plomo y 1 parte de Vulcafor EFA (producto de condensación de amoníaco, formaldehído y cloruro etílico). El conjunto se homogenizó y luego se mezcló en caliente durante otros 10 minutos.

10. Se enfrió la mezcla y se agregaron, en una mezcladora de rodillos a 25-30°C, 0,36 partes de azufre y 3 partes de peróxido de cumilo. Los productos así obtenidos se vulcanizaron en una prensa a 160°C durante 95 minutos, con lo que se obtuvieron láminas de un tamaño de 120 x 120 x 2 mm. Las probetas de tipo C, preparadas de acuerdo con la norma ASTM D 412, se sometieron a pruebas de tensión y presentaron las siguientes características mecánicas:

15.

resistencia a la tracción	51 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento a la rotura	410%
módulo de elasticidad	38 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento residual	12%

20. E J E M P L O 2.

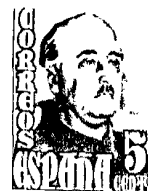
Con la misma técnica que en el ejemplo 1, se preparó una mezcla que contenía 100 partes del copolímero del ejemplo 1, 0,5 partes de 2,6-butil terciario-4-metilfenol (Catalin AC/3), 100 partes de caolín, 2 partes de óxido magnésico, 1 parte de Vulcafor EFA (producto de condensación de amoníaco, formaldehído y cloruro de etilo), 0,36 partes de azufre y 3 partes de peróxido de cumilo.

25.

El producto, vulcanizado en una prensa a 160°C durante 45 minutos, presentó las siguientes características mecánicas:

30.

259812



resistencia a la tracción	45 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento a la rotura	410%
módulo de elasticidad	40 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento residual	13%

5. EJEMPLO 3.

Con la misma técnica que en el ejemplo 1, se preparó una mezcla que contenía 100 partes del copolímero empleado en el ejemplo 1, 0,5 partes de 2,6-butil terciario-4-metilfenol (Catalin AC/3), 100 partes de caolín, 2 partes de óxido de plomo, 1 parte de Vulcafor FN (tiazol activado y hexametilentetramina), 0,36 partes de azufre y 3 partes de peróxido cumílico.

10.

El producto, vulcanizado en una prensa a 160°C durante 45 minutos, presentó las siguientes características mecánicas:

15.

resistencia a la tracción	49 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento a la rotura	600%
módulo de elasticidad	31 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento residual	13%

20. EJEMPLO 4.

Con la misma técnica que en el ejemplo 1, se preparó una mezcla que contenía 100 partes del copolímero empleado en el ejemplo 1, 0,5 partes de 2,6-butil terciario-4-metilfenol (Catalin AC/3), 100 partes de caolín, 2 partes de óxido de plomo y 1 parte de hexametildiamina, 0,36 partes de azufre y 3 partes de peróxido cumílico.

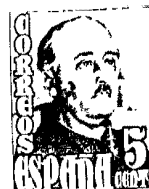
25.

El producto, vulcanizado en una prensa a 160°C durante 45 minutos, presentó las siguientes características mecánicas:

30.

resistencia a la tracción	52 kg/cm <sup>2</sup>
---------------------------	-----------------------

- 7 - 259812



alargamiento a la rotura	570%
módulo de elasticidad	35 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento residual	13%

EJEMPLO 5.

5. Con la misma técnica que en el ejemplo 1, se preparó una mezcla que contenía 100 partes del copolímero empleado en el ejemplo 1, 0,5 partes de 2,6-butil terciario-4-metilfenol (Catalin AC/3), 100 partes de caolin, 2 partes de óxido magnésico, 1 parte de Vulcafor EFA (producto de condensación de amoníaco, formaldehído y cloruro de etilo),
10. 0,36 partes de azufre y 2,35 partes de cumilbutilo terciario.

El producto, vulcanizado en una prensa a 160°C durante 45 minutos, presentó las siguientes características mecánicas:

15. resistencia a la tracción	49 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento a la rotura	550%
módulo de elasticidad	32 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento residual	15%

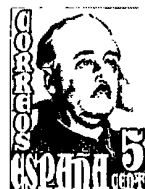
EJEMPLO 6.

20. Con la misma técnica que en el ejemplo 1, se preparó una mezcla que contenía 100 partes del copolímero empleado en el ejemplo 1; 0,5 partes de 2,6-butil terciario-4-metilfenol (Catalin AC/3), 100 partes de caolin, 2 partes de óxido magnésico, 1 parte de difenilguanidina, 0,36 partes
25. de azufre y 2,35 partes de peróxido de cumilbutilo terciario.

El producto, vulcanizado en una prensa a 160°C durante 45 minutos, presentó las siguientes características mecánicas:

30. resistencia a la tracción	45 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento a la rotura	550%

259812



módulo de elasticidad	32 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento residual	15%

EJEMPLO 7.

5. Con la misma técnica que en el ejemplo 1, se preparó una mezcla que contenía 100 partes del copolímero empleado en el ejemplo 1, 0,5 partes de 2,6-butil terciario-4-metilfenol (Catalin AC/3), 100 partes de caolín Iceberg, 2 partes de óxido de plomo, 1 parte de Vulcafor EPA (producto de condensación de amoníaco, formaldehído y cloruro de etilo),

10. 0,31 partes de azufre y 2 partes de peróxido de cumilbutilo terciario.

El producto, vulcanizado en una prensa a 160°C durante 45 minutos, presentó las siguientes características mecánicas:

15. resistencia a la tracción	55 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento a la rotura	500%
módulo de elasticidad	47 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento residual	12%

EJEMPLO 8.

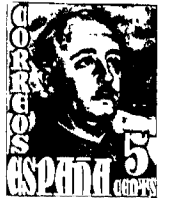
20. Con la misma técnica que en el ejemplo 1, se preparó una mezcla que contenía 100 partes del copolímero empleado en el ejemplo 1, 0,5 partes de 2,6-butil terciario-4-metilfenol (Catalin AC/3), 100 partes de caolín Iceberg 2 partes de óxido de plomo, 1 parte de difenilguanidina,

25. 0,31 partes de azufre y 2 partes de peróxido de cumilbutilo terciario.

El producto, vulcanizado en una prensa a 160°C durante 45 minutos, presentó las siguientes características mecánicas:

30. resistencia a la tracción	50 kg/cm <sup>2</sup>
-------------------------------	-----------------------

- 9 - 259812



alargamiento a la rotura	520%
módulo de elasticidad	45 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento residual	12%

EJEMPLO 9.

5. Con la misma técnica que en el ejemplo 1, se preparó una mezcla que contenía 100 partes del copolímero empleado en el ejemplo 1, 0,5 partes de 2,6-butil terciario-4-metilfenol (Catalin AC/3), 50 partes de negro de humo HPC, 2 partes de óxido magnésico, 1 parte de Vulcafor EFA (producto de condensación de amoníaco, formaldehído y cloruro de etilo),
10. 0,36 partes de azufre y 3 partes de peróxido de cumilo.

El producto, vulcanizado en una prensa a 160°C durante 45 minutos, presentó las siguientes características mecánicas:

15. resistencia a la tracción	230 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento a la rotura	420%
módulo de elasticidad	115 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento residual	9%

EJEMPLO 10.

20. Con la misma técnica que en el ejemplo 1, se preparó una mezcla que contenía 100 partes del copolímero empleado en el ejemplo 1, 0,5 partes de 2,6-butil terciario-4-metilfenol (Catalin AC/3), 30 partes de sílice (Ultrasil), 2 partes de óxido magnésico, 1 parte de Vulcafor EFA, 0,36
25. partes de azufre y 3 partes de peróxido cumílico.

El producto, vulcanizado en una prensa a 160°C durante 45 minutos, presentó las siguientes características mecánicas:

30. resistencia a la tracción	160 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento a la rotura	620%



módulo de elasticidad	<b>259812</b>	40 kg/cm <sup>2</sup>
alargamiento residual		12%.

E J E M P L O 11.

Con la misma técnica que en el ejemplo 1, se

5. preparó una mezcla que contenía 100 partes del copolímero empleado en el ejemplo 1, 0,5 partes de 2,6-butil terciario-4-metilfenol (Catalin AC/3), 30 partes de sílice (Ultrasil), 2 partes de óxido magnésico, 1 parte de Vulcafor EFA, 0,31 partes de azufre y 2 partes de peróxido de cumilbutilo terciario.
- 10.

El producto, vulcanizado en una prensa a 165<sup>o</sup>C durante 45 minutos, presentó las siguientes características mecánicas:

- |                              |                                     |
|------------------------------|-------------------------------------|
| resistencia a la tracción    | 180 <sup>o</sup> kg/cm <sup>2</sup> |
| 15. alargamiento a la rotura | 650%                                |
| módulo de elasticidad        | 35 kg/cm <sup>2</sup>               |
| alargamiento residual        | 12%                                 |

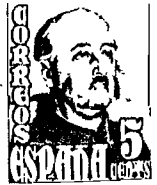
E J E M P L O 12.

- 100 partes de copolímero de etileno/buteno con un
20. peso molecular de 100.000 y un contenido por mol de 40,5 de buteno se trabajaron en una mezcladora Bambury a 130<sup>o</sup>C hasta obtener una masa suficientemente plástica; luego se agregaron 0,5 partes de 2,6-butil terciario-4-metilfenol (Catalin AC/3), 100 partes de caolín, 2 partes de óxido de plomo y 1 parte
25. de Vulcafor EFA.

El conjunto se homogeneizó y luego se mezcló a 130<sup>o</sup>C durante otros 10 minutos.

- Se enfrió la mezcla y se agregaron, en una mezcladora de rodillos a 25-30<sup>o</sup>C; 0,36 partes de azufre y 3 partes de
30. peróxido de cumilo. Los productos así obtenido se vulcanizaron

- 11- 259812



en una prensa a 160°C durante 45 minutos, con lo que se obtuvieron láminas de un tamaño de 120 x 120 x 2 mm.

Las probetas de tipo U, preparadas de acuerdo con la norma ASTM D412 se sometieron a pruebas de tensión y presentaron las siguientes características mecánicas:

- 5.
- |                           |                       |
|---------------------------|-----------------------|
| resistencia a la tracción | 48 kg/cm <sup>2</sup> |
| alargamiento a la rotura  | 460%                  |
| módulo de elasticidad     | 34 kg/cm <sup>2</sup> |
| alargamiento residual     | 12%.                  |

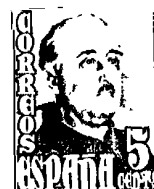
10. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.
- 15.

= . =

#### N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 12 507/59, del 23 de Julio de 1.959:

20. 1. Procedimiento para vulcanizar polímeros y copolímeros olefínicos saturados, más particularmente copolímeros saturados amorfos de alfa-olefinas entre sí y/o con etileno, en presencia de percompuestos orgánicos, compuestos de azufre o quinónicos y llenadores ácidos, c a r a c t e r i z a d o por el hecho de que el copolímero se mezcla
- 25.

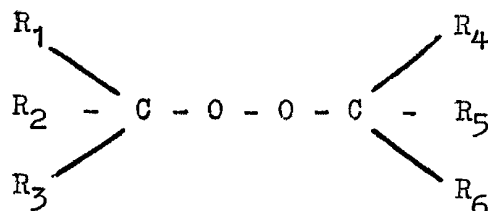


259812

- primeramente con el llenador ácido en una mezcladora Bambury, se agregan luego a la mezcla sustancias correctoras básicas en proporción de 0,2 a 30% respecto al llenador ácido, en una mezcladora del mismo tipo, se trabaja esta última mezcla
5. durante un tiempo comprendido entre 5 y 20 minutos, y, después de añadir azufre y percompuesto en una mezcladora de rodillos, se vulcaniza finalmente.
2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el cual el copolímero se mezcla con el llenador
10. ácido a la temperatura de 100 a 160°C y de preferencia a 130°C.
3. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que como sustancias correctoras básicas se emplean óxidos, hidróxidos, sales básicas y sales de los metales pertenecientes a los grupos 1º,
15. 2º, 3º u 8º del Sistema Periódico con ácidos débiles, en cantidades de 0,1% a 20% en peso respecto al llenador, junto con sustancias orgánicas básicas en cantidades de 0,1 a 10% en peso respecto al llenador.
20. 4. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 3, en el cual la sustancias orgánica básica se elige en el grupo compuesto por la difenilguanidina, la hexametilendiamina, la piridina, la trietanolamina, productos de condensación de amoníaco con formaldehido y cloruro de etilo, productos que contienen triazol y hexametilentetramina.
25. 5. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la adición de azufre y peróxido se efectúa a temperatura comprendida entre 5 y 50°C, y de preferencia entre 20 y 30°C.
30. 6. Procedimiento en conformidad con la reivindicación



ción 5, caracterizado por el hecho de que el peróxido es del tipo:



en la cual R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son radicales alquílicos o arílicos, y se agrega en cantidades comprendidas entre 0,5 y 10% en peso respecto al copolímero.

7. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 5, en el cual la adición de azufre está comprendida entre 0,0001 y 20, y de preferencia entre 0,5 y 1,5, gramos átomos por mol de peróxido.

10. 8. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones precedentes, en el cual se emplean copolímeros saturados amorfos de etileno con alfa-olefinas, más particularmente de etileno con propileno o buteno, que contienen de 40 a 65 moles % de etileno y tienen un peso molecular comprendido entre 60.000 y 500.000, de preferencia entre 80.000 y 220.000.

9. Procedimiento para vulcanizar polímeros y copolímeros olefínicos saturados.

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

20.

Madrid, a 22 de Julio de 1.960.

p. a.