



263367

263367

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

por «PROCEDIMIENTO PARA VULCANIZAR POLIMEROS O COPOLIMEROS DE ISOBUTENO CON PEROXIDOS ORGANICOS», a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en 18 Via F. Turati, MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para vulcanizar polímeros de isobuteno, solos o en mezcla con otros productos saturados o insaturados, que son vulcanizables con los peróxidos y con peróxidos y azufre.

5. Como es sabido, los copolímeros de isobuteno (IIR) son incompatibles, desde el punto de vista de la coevulcanización, con otros elástómeros insaturados (tales como, por ejemplo, los elástómeros de estireno/butadieno y de acrilonitrilo/butadieno y caucho natural), ya que su
10. bajo contenido de insaturaciones los hace escasamente



-2-

2633679 DIC 6

reactivos a los agentes de vulcanización, de modo que, cuando se les mezcla con otros elastómeros muy insaturados, su capacidad de utilizar los agentes vulcanizantes se vuelve casi nula.

5.

También es sabido que, vulcanizando con peróxidos polímeros o copolímeros de isobuteno, se obtienen productos despolimerizados en lugar de productos entrecruzados.

10.

Ahora hemos descubierto, sorprendentemente, que una simple adición de un halógeno a los polímeros o copolímeros de isobuteno hace posible vulcanizarlos con peróxidos o con una mezcla compuesta de peróxidos y azufre, obteniéndose así productos vulcanizados dentro de tiempos de vulcanización normales y que presentan muy buenas características.

15.

Este invento proporciona un procedimiento para vulcanizar polímeros o copolímeros de isobuteno con ayuda de peróxidos o de peróxidos y azufre, en el que los polímeros o copolímeros de isobuteno se halogenan antes de la vulcanización.

20.

Los copolímeros de isobuteno pueden covulcanizarse con otros elastómeros saturados o insaturados.

La cantidad de halógeno puede variar desde 0,2 a 10%, preferiblemente 0,5 a 5% en peso.

25.

Los halógenos empleados de preferencia son el cloro y el bromo.

30.

Las ventajas implicadas en este método de vulcanización consisten en una ulterior ampliación del campo de aplicación de los copolímeros de isobuteno, que ahora pueden covulcanizarse con polímeros que, a causa de su



26 336 719 DIC 1960

estructura, se vulcanizan de preferencia con peróxidos, entre los cuales cabe mencionar los copolímeros de etileno/propileno y los cauchos de silicona.

5. En los ejemplos que se dan a continuación se observará que las mezclas de copolímeros de isobuteno bromados con cauchos de silicona dan productos vulcanizados que, además de su precio manifiestamente más bajo, tienen características mecánicas del mismo orden que los obtenidos con cauchos de silicona puros.

10. La resistencia térmica de los copolímeros de isobuteno es muy buena, pero es todavía considerablemente inferior a la de los cauchos de silicona. Las relaciones entre los dos elástómeros deben escogerse según la severidad de las condiciones en que deberá emplearse el producto vulcanizado. Un caso en que está clara la conveniencia de covulcanizar polímeros bromados con otros polímeros (por ejemplo, copolímeros de etileno/propileno) se presentan en la fabricación de artículos compuestos de varias capas que tienen características distintas, o cuando, como en el caso de los neumáticos, es deseable utilizar la buena adhesión de los polímeros halogenados a las capas, a fin de formar capas de acoplamiento intermedias entre dichas capas de material y las carcasas.

Los ejemplos que se dan a continuación sirven para ilustrar el invento.

E J E M P L O 1.

25. Vulcanización de un copolímero bromado de isopreno/isobuteno.

a) con peróxido de cumilo y azufre:

copolímero bromado de isopreno/isobuteno	100 partes
negro de humo HAF	50 partes
peróxido de cumilo	2 partes
azufre	0,25 partes

30.

Después de vulcanización a 155°C durante 30 minutos,

19 DIC



- 4 - 263367

se obtiene un producto vulcanizado que tiene las características siguientes:

- | | | |
|-----|---|------------------------|
| | resistencia a la tracción | 147 kg/cm ² |
| | alargamiento de rotura | 520% |
| 5. | módulo a 300% | 67 kg/cm ² |
| | alargamiento residual (1 hora a 200% de alargamiento, medido al cabo de 1 minuto) | 10% |
| | b) con peróxido de butilo terciario clorado y azufre: | |
| | copolímero bromado de isopreno/isobuteno | 100 partes |
| 10. | negro de humo HAF | 50 partes |
| | fenil-beta-naftilamina | 0,5 partes |
| | peróxido de butilo terciario clorado | 4 partes |
| | MgO | 2 partes |
| | Azufre | 0,9 partes |

15. Después de vulcanización a 155°C durante 45 minutos, se obtiene un producto vulcanizado dotado de las características siguientes:

- | | | |
|-----|---------------------------|------------------------|
| | resistencia a la tracción | 160 kg/cm ² |
| | alargamiento de rotura | 470% |
| 20. | módulo a 300% | 80 kg/cm ² |
| | alargamiento residual | 7% |

c) con peróxido de cumilo y sin azufre:

- | | | |
|--|--|------------|
| | copolímero bromado de isopreno/isobuteno | 100 partes |
| | negro de humo HAF | 50 partes |
| | peróxido de cumilo | 2 partes |

25. Después de vulcanización a 155°C durante 30 minutos, se obtiene un producto vulcanizado dotado de las características siguientes:

- | | | |
|-----|---------------------------|-----------------------|
| | resistencia a la tracción | 94 kg/cm ² |
| | alargamiento de rotura | 550% |
| 30. | módulo a 300% | 40 kg/cm ² |
| | alargamiento residual | 26% |

d) con azufre y acelerantes (receta tradicional):



26 336 7⁹ DIC. 6

5.

copolímeros bromados de isopropeno/isobuteno	100 partes
negro de humo (tipo Channel)	50 partes
ZnO	5 partes
Acido esteárico	3 partes
Bisulfuro de mercaptobenzotiazol	0,5 partes
Bisulfuro de tetrametiltiuramo	1 parte
Azufre	2 partes

Después de vulcanización a 140° durante 40 minutos, se obtiene un producto vulcanizado dotado de las características siguientes:

10.

resistencia a la tracción	160 kg/cm ²
alargamiento de rotura	590%
módulo a 300%	54 kg/cm ²
alargamiento residual	15%

EJEMPLO 2.

15.

Covulcanización de copolímeros de etileno/propileno y copolímeros bromados de isopreno/isobuteno.

a) con peróxido de cumilo y azufre:

20.

copolímero de etileno/propileno	50 partes
copolímeros bromados de isopreno/isobuteno	50 partes
negro de humo (tipo HAF)	50 partes
peróxido de cumilo	2 partes
azufre	0,25 partes

Después de vulcanización a 155° durante 30 minutos, se obtiene un producto vulcanizado provisto de las características siguientes:

25.

resistencia a la tracción	150 kg/cm ²
alargamiento de rotura	450%
módulo a 300%	75 kg/cm ²
alargamiento residual	8,5%

b) con peróxido de clorobutilo y azufre:

30.

copolímero de etileno/propileno	50 partes
copolímero bromado de isopreno/isobuteno	50 partes

~ 6 -

263367 19 DIC 1951



negro de humo (tipo HAF)	50 partes
MgO	2 partes
fenil-beta-naftilamina	0,5 partes
peróxido clorado de butilo terciario	4 partes
5. azufre	0,45 partes

Después de vulcanización a 155°C durante 45 minutos, se obtiene un producto vulcanizado con las características siguientes:

10. resistencia a la tracción	195 kg/cm ²
alargamiento de rotura	480%
módulo a 300%	121 kg/cm ²
alargamiento residual	6%

E J E M P L O 3.

15. Covulcanización de copolímeros bromados de isopreno/isobuteno y cauchos de silicona (silásticos), sin agentes reforzantes.

a) cauchos de silicona	50 partes
copolímero bromado de isopreno/isobuteno	50 partes
peróxido clorado de butilo terciario	4 partes
20. MgO	2 partes
fenil-beta-naftilamino	0,5 partes

Después de vulcanización a 160°C durante 1 hora, se obtiene un producto vulcanizado de las características siguientes:

25. resistencia a la tracción	63 kg/cm ²
alargamiento de rotura	910%
módulo a 300%	4 kg/cm ²
alargamiento residual	10%

La muestra colocada en una estufa ventilada, a 160°C, da al cabo de 24 horas los resultados siguientes:

30. resistencia a la tracción	45 kg/cm ²
-------------------------------	-----------------------



26 3367

19

alargamiento de rotura

800%

módulo a 300%

7 kg/cm²

alargamiento residual

10%

5. c) Muestra de comparación, compuesta de caucho de silicona sin copolímero bromado de isopreno/isobuteno.

caucho de silicona

100 partes

MgO

2 partes

fenil-beta-naftilamina

0,5 partes

peróxido clorado de butilo terciario

4 partes

10. Después de vulcanización a 160°C durante 1 hora, se obtiene un producto vulcanizado con las características siguientes:

resistencia a la tracción

63 kg/cm²

alargamiento de rotura

770%

15. módulo a 300%

10 kg/cm²

alargamiento residual

4%

Una muestra colocada en una estufa ventilada, a 160°C, da al cabo de 24 horas los resultados siguientes:

resistencia a la tracción

69 kg/cm²

20. alargamiento de rotura

800%

módulo a 300%

14 kg/cm²

alargamiento residual

4%.

25. 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 en el espíritu de las reivindicaciones.



19

- 8 -

26 33 6 7

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana No. 21.338/59 del 21 de diciembre de 1.959.

5. 1. Procedimiento para vulcanizar polimeres e copolímeros de isobuteno con peróxidos orgánicos, o de peróxidos y azufre, caracterizado por el hecho de que los polimeres o copolímeros de isobuteno se halogenan antes de la vulcanización.
10. 2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque los copolímeros de isobuteno se covulcanizan con otros elastómeros saturados o insaturados.
15. 3. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque el copolímero de isobuteno es un copolímero de isopreno/isobuteno.
20. 4. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el otro elastómero es un copolímero de etileno/propileno.
25. 5. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el otro elastómero es un caucho de silicona.
6. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el copolímero halogenado de isobuteno contiene de 0,2 a 10% de halógeno.
7. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque la cantidad de halógeno es



19

26 3367

de 0,5 a 5%.

8. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el halógeno es bromo.

5. 9. Procedimiento para vulcanizar polímeros o copolímeros de isobuteno con peróxidos orgánicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de nueve páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10.

Madrid, a 19 de diciembre de 1.960.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

JAIWE IBERN MIRALLES
P.P.

R/pp.
tr:sb.