



274886

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES VULCANIZABLES A BASE DE COPOLIMEROS SINTETICOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en Largo Guido Donegani 1-2, MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a composiciones vulcanizables de dos o más elastómeros con bajo contenido de insaturaciones, que permiten la formación de productos covulcanizados dotados de propiedades físicas, químicas y dinámicas mejoradas en comparación con la de los elastómeros por si solos.

5. El elastómero más conocido con bajo contenido de insaturaciones es el caucho butílico, constituido por un copolímero de isobutileno con pequeñas cantidades de isopreno; este elastómero puede vulcanizarse empleando mezclas

10.

274886

23 FEB



- a base de azufre y aceleradores del tipo ultrarrápido, mezclas a base de dioximas o fenoles substituidos y por otros métodos. Los productos vulcanizados presentan algunas propiedades interesantes, tales como buena resistencia al envejecimiento y limitada permeabilidad a los gases. Las propiedades dinámicas de tales elastómeros, sin embargo, son bastante pobres; este hecho limita considerablemente su empleo en la fabricación de artículos en que se necesita una cifra baja de histéresis (por ejemplo, para los neumáticos).
5. Por otra parte, no es posible mezclar caucho butílico con cauchos de histéresis baja para obtener productos vulcanizados con propiedades dinámicas mejoradas. Las propiedades reológicas de los diversos elastómeros dificultan, en efecto, incluso la mezcla homogénea y, además, a causa de su diversa reactividad respecto a los agentes vulcanizantes, se obtiene productos que se vulcanizan de manera muy poco homogénea y por lo tanto son prácticamente inutilizables. De hecho, los cauchos de histéresis baja constan de copolímeros con gran número de insaturaciones y una reactividad respecto a los agentes vulcanizantes mucho mayor que la del caucho butílico.
- 10.
- 15.
- 20.

- Más recientemente, se ha preparado otro tipo de elastómero que posee un contenido bajo de insaturaciones; se obtiene por copolimerización de etileno con una alfa-olefina y pequeñas cantidades (0,5 a 12% en peso) de otros monómeros, tales como el isopreno, el butadieno, el dicitlopentadieno, el ciclopentadieno y otros monómeros diénicos no conjugados, como por ejemplo el 1,4-pentadieno, el 2-metil-1,4-pentadieno, el 1,5-hexadieno, el 2-fenil-1,5-hexadieno, el 1,4-hexadieno, el 1,5-heptadieno, el 1,4-hep-
- 25.
- 30.

274886



tadieno, el 1,5-octadieno, el 2,6-dimetil-1,7-octadieno, etc.

- Las características de resistencia al envejecimiento que tienen estos elastómeros son muy buenas a causa del número limitado de insaturaciones presentes; además, constan predominantemente de unidades monoméricas de etileno, propileno y/o buteno y por lo tanto manifiestan propiedades dinámicas tan buenas como las de los copolímeros de etileno/propileno o etileno/buteno.
- 5.
10. Ahora se ha descubierto que es posible mezclar los terpolímeros constituidos por etileno, propileno o buteno y por un monómero diénico, lineal o cíclico, que contenga enlaces no conjugados; con el caucho butílico en todas las proporciones, obteniéndose así productos vulcanizados que presentan propiedades mecánicas, dinámicas y de resistencia al envejecimiento interesantes.
- 15.
20. La preparación de productos vulcanizados a base de mezclas de elastómeros no siempre es fácil o conveniente; en efecto, los polímeros de partida presentan con frecuencia pesos moleculares diferentes y características intrínsecas muy diversas (viscosidad, variaciones de viscosidad durante la masticación, etc.). Su distinto comportamiento realógico ocasiona con frecuencia un comportamiento diferente en la mezcladora (tanto en la mezcladora de rodillos como en la mezcladora cerrada) y distinta receptividad para las cargas de relleno y los agentes vulcanizantes que han de incorporarse a ellos.
- 25.
30. La vulcanización de las mezclas de elastómeros presenta dificultades considerables porque la reactividad para los agentes vulcanizantes es diferente en cada elastó-



274886

23 FEB

mero.

5. Los productos vulcanizados obtenidos de mezclas de elastómeros no siempre presentan propiedades satisfactorias, pues los dos elastómeros no poseen el mismo grado de eslabonamiento transversal y el eslabonamiento transversal mixto así formado debe resistir esfuerzos que no están bien distribuidos. Además, el distinto comportamiento respecto a los agentes de degradación puede causar desequilibrios que conducen a un rápido detrimento de los artículos manufacturados.

10. Según el invento, por el contrario, se ha descubierto de manera sorprendente que los elastómeros constituidos en esencia por copolímeros de etileno/alfa-olefinas que contengan pequeñas cantidades de insaturaciones pueden mezclarse fácilmente con los copolímeros constituidos por isobutileno con pequeñas cantidades de isopreno (caucho butílico) y que la vulcanización de dichas mezclas de caucho vulcanizado de muy buenas propiedades.

15. La mezcla de los dos tipos de elastómeros antes mencionados puede llevarse a cabo en los tipos corrientes de mezcladoras para caucho, sin dificultad ninguna. En la mezcladora de rodillos, por ejemplo, se obtiene una mezcla homogénea a la que pueden incorporarse cargas de relleno y agentes vulcanizantes como en un elastómero simple.

20. La mixturación de los dos tipos de elastómero puede efectuarse en cualquier proporción, hecho que demuestra su perfecta compatibilidad. Los ingredientes de vulcanización introducidos en la mezcla son los ingredientes típicos empleados para el caucho de poca insaturación, tales como, por ejemplo, el azufre junto con aceleradores del tipo ultrarrápido (disulfuro de tetrametiltiuramo, ditiocarbamato dieti-

2748



lico de telurio, ditiocarbamato dietílico de zinc, etc.) y con aceleradores secundarios (mercaptobenzotiazol, difenilguanidina, etc.) o dioximas junto con oxidantes tales como el Pb_3O_4 o el disulfuro de mercaptobenzotiazol.

5. La vulcanización de las mezclas así preparadas puede efectuarse según los métodos empleados de ordinario, por ejemplo calentándolas en una prensa, en autoclave, etc., de 120° a 220°C. Los productos vulcanizados obtenidos de las mezclas de los elastómeros antes mencionados son productos homogéneos cuyas propiedades dependen de la mezcla empleada, de las condiciones de vulcanización y de la proporción entre los dos elastómeros utilizados. En igualdad de condiciones de mixturación y de vulcanización, las características mecánicas son iguales o superiores a las de los elastómeros por sí solos. Es probable, por consiguiente, que en la vulcanización de dichas mezclas se forma un retículo mixto en el que las cadenas de los dos polímeros individuales participan en el mismo grado; el producto vulcanizado, por lo tanto, puede resistir también esfuerzos variables y repetidos.
- 10.
- 15.
20. En general, en la vulcanización de dichas mezclas el módulo a 300%, la resistencia a la tracción y la dureza aparecen mejorados.

25. Las propiedades dinámicas son intermedias entre las de los dos elastómeros; en efecto, la elasticidad de rebote resulta ser el término medio ponderal de la elasticidad de rebote del caucho butílico y la del terpolímero.

30. Además, la curva de la elasticidad de rebote como función de la temperatura es el término medio de las curvas de los dos elastómeros; esta curva presenta únicamente un mínimo de elasticidad de rebote para una mezcla 1:1 de los dos tipos de elastómeros.

274883



Este hecho revela que la vulcanización de esta mezcla conduce a obtención de un retículo mixto en el que ambos tipos de macromoléculas participan en el mismo grado.

5. Con estas mezclas de elastómeros es posible, por consiguiente, preparar composiciones vulcanizables que dan productos vulcanizados dotados de determinadas características mecánicas o dinámicas. Un aumento en la proporción de caucho butílico conduce a una disminución de la elasticidad de rebote y el producto vulcanizado puede emplearse cuando se necesita histéresis baja.

10. Un aumento en la proporción de caucho butílico puede dar también productos vulcanizados que tengan poca permeabilidad a los gases, pero presenten mejores propiedades dinámicas que el caucho butílico.

15. Otra propiedad valiosa de estos productos vulcanizados es su gran resistencia a los factores degradantes, a causa de su limitado número de insaturaciones. Esto favorece su empleo en la preparación de productos expuesto a temperaturas elevadas y a la intemperie, incluso para usos continuos.

20.

EJEMPLO 1.

25. En una mezcladora de rodillos para laboratorio, se introducen cantidades variables de caucho butílico (Polysar Butyl 400) junto con cantidades variables de un terpolímero constituido en esencia por etileno/propileno con pequeñas cantidades (8 a 10%) de dicitlopentadieno.

30. Los dos polímeros se mezclan homogéneamente y se añaden los siguientes ingredientes de vulcanización por cada 100 partes en peso de mezcla polimérica:

274885



- fenil-beta-naftilamina 1 parte
- ácido láurico 2 "
- óxido de zinc 5 "
- azufre 2 "
- 5. disulfuro de tetrametiltiuramo 1 "
- mercaptobenzotiazol 0,5 "

10. Las mezclas obtenidas se vulcanizan en una prensa a 150°C durante 30 minutos, con lo que se obtienen productos vulcanizados de las características que constan en la Tabla siguiente:

15.	Composición de la mezcla	Resistencia a la tracción en kg/cm ²	Alargamiento de rotura, %	Módulo a 300% en kg/cm ²	Dureza Shore A	Elasticidad de rebote 20°C
	100% de terpolímero	49	410	21,5	49	37
20.	70% de terpolímero + 30% de butilo 400	69	385	31,0	50	32
	50% de terpolímero + 50% de butilo 400	72	390	30,0	49	30
	30% de terpolímero + 70% de butilo 400	49	405	20,5	47	27
25.	100% de butilo 400	44		15,0		22



23 FEB

274886

EJEMPLO 2.

En una mezcladora de rodillos para laboratorio, se introducen cantidades variables de caucho butílico (Polysar Butyl 400) junto con cantidades variables de un terpolímero constituido en esencia por etileno y propileno con pequeñas cantidades (alrededor del 3% en peso) de pentadieno 1,4. Se mezclan homogéneamente los dos polímeros y se añaden a la mezcla los ingredientes de vulcanización en las cantidades indicadas en el ejemplo 1.

5.

10.

Se vulcanizan las mezclas en una prensa a 150°C durante 30 minutos y se obtienen de ese modo productos vulcanizados de las características que figuran en la Tabla que sigue.

15.

20.

25.

Composición de la mezcla	Resistencia a la tracción, en kg/cm ²	Alargamiento de rotura, %	Módulo a 300% en kg/cm ²	Dureza Shore A	Elasticidad de rebote 20°C
100% de terpolímero	23	490	13	50	68
70% de terpolímero + 30% de butilo 400	32	440	16	47	53
50% de terpolímero + 50% de butilo 400	25	420	14,5	47	42
30% de terpolímero + 70% de butilo 400	23	410	14	48	35



231

274886

EJEMPLO 3.

5. Procediendo como en el ejemplo 1, se prepararon composiciones o mezclas homogéneas a base de cantidades variables de caucho butílico y cantidades variables de terpolímeros según la patente española nº 236.431 y la solicitud de patente española nº 271.363 depositada el 14 de noviembre de 1960.

10. Se vulcanizaron las mezclas en una prensa a 180°C durante 30 minutos con los ingredientes de vulcanización del ejemplo 1. Los productos vulcanizados a base de mezclas que contenían 70%, 50% y 30%, respectivamente, de terpolímeros de etileno/propileno con pequeñas cantidades de 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno o 2-metil-1,5-hexadieno y 30%, 50% y 70%, respectivamente, de caucho butílico presentan características y propiedades semejantes a las de los productos vulcanizados del ejemplo 2.

15.

= . =



274 835

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana Nº 10.738 prov. del 24 de febrero de 1.961.

5. 1. Procedimiento para la obtención de composiciones vulcanizables a base de copolímeros sintéticos, caracterizado por el hecho de que en la composición se contienen por lo menos, un terpolímero con contenido bajo de insaturaciones, constituido por etileno, una alfa-olefina y un monómero diénico lineal o cíclico con enlaces no conjugados, y un copolímero de isobutileno con pequeñas cantidades de isopreno.
10. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el terpolímero está constituido por etileno, propileno y un monómero diénico, lineal o cíclico, con enlaces no conjugados.
15. 3. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el monómero diénico se elige en el grupo constituido por el isopreno, el butadieno, el dicitropentadieno, el ciclopentadieno, el 1,4-pentadieno, el 2-metil-pentadieno, el 1,5-hexadieno, el 2-fenil-1,5-hexadieno, el 1,4-hexadieno, el 1,5-heptadieno, el 1,6-heptadieno, el 1,5-octadieno y el 2,6-dimetiloctadieno.
20. 4. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado por el hecho de que
- 25.

274886



la cantidad de monómero diénico está comprendida entre 0,5 y 15% en peso del terpolímero.

5. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la cantidad de terpolímero está comprendida entre 5 y 95, y de preferencia entre 20 y 80 partes en peso, por 100 partes en peso de mezcla polimérica.
6. Procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que contienen también azufre junto con aceleradores del tipo ultrarrápido y aceleradores secundarios o dioximas junto con oxidantes del tipo de óxido metálico o con bisulfuro de mercaptobenzotiazol.
7. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, en que la preparación consiste en combinar homogéneamente el terpolímero y el caucho butílico y añadir los ingredientes de vulcanización y los aceleradores y calentar a 120°C y 220°C durante 15 a 60 minutos la mezcla total.
8. Procedimiento para la obtención de composiciones vulcanizables a base de copolímeros sintéticos.

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

Madrid, a 23 de febrero de 1.962.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

p. a.

JAIÑE ISEÑ MIBALLES
P. P.