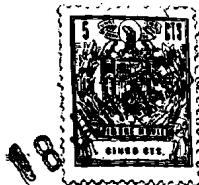


18 JUN 1963



287944

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

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

formulada el 13 de Mayo de 1963, con el nº 287.944

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE WERKE ALBERT, entidad alemana, esta-  
blecida en Postfach 9-100, Wiesbaden-Biebrich, Alemania,  
por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA RETICULACION DE MATERIALES SINTETICOS  
NO SATURADOS".

Es sabido vulcanizar elastómeros, como caucho buti-  
lo, acrilonitrilo, caucho de butadieno, caucho de buta-  
dieno-estirolo, mediante resinas fenólicas en presencia de  
uno o más halogenuros de metales de los grupos segundo o  
tercero del sistema periódico, o de metales pesados. Los  
halogenuros metálicos mencionados pueden ser preparados



también en la mezcla a partir de donadores de halógeno, por ejemplo compuestos orgánicos, como polietileno clorosulfonado, policloropreno y semejantes, y a partir de óxidos metálicos o sales metálicas de ácidos débiles.

5 Es sabido además, preparar copolímeros de compuestos poliolefinicamente no saturados con 4 a 14 átomos de carbono, preferentemente los que tienen dobles enlaces conjugados, como butadieno, isopreno, ciclopentadieno, dicitlopentadieno y monoolefinas de cadena recta con 2 a 10 átomos de carbono, sobre todo alfa-olefinas, como etileno, 10 propileno, butileno, etc. Naturalmente, estos copolímeros no saturados pueden seguir siendo reticulados bajo la acción de peróxidos.

15 Según la presente invención, esta clase de copolímeros o los copolímeros en los que los componentes monoolefínicos (A) consisten todavía en hasta 90 mol % con relación a los componentes monoolefínicos, en monoolefinas ramificadas con 4 a 12, preferentemente 4 a 7 átomos de carbono, o (B), caso de que los compuestos poliolefinicamente 20 no saturados sean de naturaleza cíclica por lo menos en parte, por ejemplo hasta por lo menos 10 mol % y, preferentemente, hasta por lo menos 50 mol %, consisten en estas olefinas o mezclas de olefinas y en monoolefinas de cadena ramificada, continúan ahora siendo reticulados por medio de una clase de agentes de reticulación completamente 25 diferente, a saber, por medio de resinas de fenol aldehído. Para ello, la reticulación se realiza en presencia de por lo menos un halogenuro, preferentemente uno o varios cloruros de metales de los grupos II ó III del sistema periódico, o de metales pesados, es decir metales con un peso 30



específico por encima de 4.

5  
Como componentes olefínicos de los copolímeros son adecuados, además del etileno, propileno, buteno-1, por ejemplo penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, y deca-  
no-1. Como componentes diénicos mencionaremos, por ejemplo, compuestos con dobles enlaces conjugados que contienen por lo menos un agrupamiento  $\text{CH}_2 = \text{C} <$ . Son adecuados, por ejemplo, compuestos de la fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CR}^1 = \text{CH}_2$ , en la cual  $\text{R}^1$  significa un hidrógeno, un resto metilo, etilo, propilo, cloro, fluor, acetoxi, cloroacetoxi, butiroxi o cianuro. En otras palabras, como componentes diénicos entran en consideración, por ejemplo, butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno-1,3, 1,2-dimetil-butadieno-1,3, 1,3-dimetil-butadieno-1,3, 1,4-dimetil-butadieno-1,3, 10 1-etil-butadieno-1,3, 2-etilbutadieno-1,3, 2-propilbutadieno-1,3, 2-clorobutadieno-1,3, 2-fluorbutadieno-1,3, 2-acetoxibutadieno-1,3, 2-cloroacetoxibutadieno-1,3, 2-butiroxibutadieno-1,3 y 2-cianobutadieno-1,3, además de, por ejemplo, piperileno, hexadieno-1,3, 2- ó 4-metilpentadieno-1,3, tetradecadieno-1,3, 2-fenil-1,3-butadieno ó 1-fenil-2,3-dimetilbutadieno-1,3, ciclopentadieno ó dicitlopentadieno. La proporción de los componentes diénicos en los copolímeros asciende, en general, a 0,5-10, preferentemente de 1 a 5 moles %.

15  
25 Los copolímeros mencionados pueden ser preparados según diversos procedimientos y, como es natural, también constituidos a partir de mezclas de olefinas. Así, son adecuados, por ejemplo, copolímeros de por lo menos 20 Mol % de etileno, una alfa-olefina de la fórmula  $\text{R} - \text{CH} = \text{CH}_2$ , en la que R significa un resto alcohilo con 1 a 8 áto-



mos de carbono, y 0,5 a 10 Mol % de dicitlopentadieno.

Como olefinas ramificadas que pueden ser utilizadas, por ejemplo en copolímeros con compuestos cíclicos, como ciclopentadieno o dicitlopentadieno, son de mencionar, por ejemplo, isobutileno, sus dímeros o trímeros, o el etilmetileno. Su proporción asciende, en general, de 10 a 70 y, preferentemente, hasta 50 mol %, con relación a los componentes monocolefínicos.

El hecho de que se puedan reticular copolímeros de esta clase mediante las sustancias mencionadas, es fundamentalmente nuevo y muy importante por cuanto éstos poseen propiedades completamente diferentes a las del caucho butilo y otros elastómeros. Por ejemplo, se diferencian del caucho butilo porque están esencialmente menos ramificados. Los polimerizados a reticular de acuerdo con la invención, pueden contener los dobles enlaces, tanto en las cadenas principales como en las cadenas laterales.

Las resinas fenólicas se obtienen, por ejemplo, por condensación de fenol con el aldehído en un medio alcalino, y contienen grupos hidroxilo fenólicos, eventualmente esterificados, y grupos hidroxilo alcohólicos, libres, esterificados o esterificados, o átomos de halógeno en su lugar. En general, se utilizan en cantidades de 1 a 15, preferentemente 3 a 9 partes en peso, por 100 partes de material sintético. Son adecuadas, por ejemplo, resinas a base de fenoles, en los que dos de las tres posiciones orto, orto y para, preferentemente ambas posiciones orto, con relación al grupo hidroxilo fenólico, pueden ser substituidas en la reacción con un aldehído. Esto es posible en la reacción de fenoles que contienen un substituyente

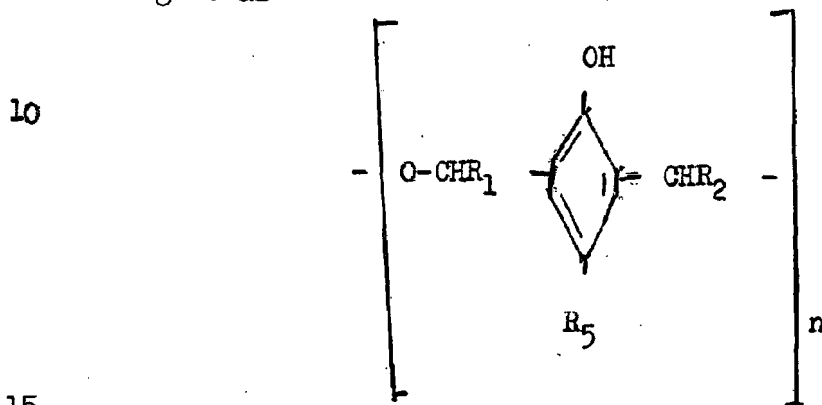


en una de las posiciones orto, orto o para, preferentemente en posición para. Se prefiere que este sustituyente sea un resto hidrocarbonado. Pero también puede ser otro resto que no estorbe la condensación en posición orto, por ejemplo halógeno, como cloro,  $-NO_2$ ,  $-CN$ . Pero también es posible con fenoles tales que sus posiciones orto, orto y para estén libres, y que contienen en posición meta con respecto al grupo hidroxilo fenólico, sustituyentes con por lo menos 4 átomos de carbono en total. Si los fenoles contienen varios sustituyentes, estos pueden ser iguales o diferentes. Preferentemente, son restos hidrocarbonados con 1 a 12 átomos de carbono, como los restos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, isobutilo, butilo terciario, los restos pentilo, hexilo, heptilo, octilo, decilo o dodecilo de cadena recta, ramificada o cíclica, primarios, secundarios o terciarios, por ejemplo el resto amilo terciario, los restos octilo normal o isooctilo, como el resto etilhexilo o diisobutilo, los restos ciclohexilo, bencilo o fenilo, eventualmente sustituidos por restos alcohilo, como metil ciclohexilo, tolilo, xililo. Preferentemente, todos los sustituyentes juntos contienen de 1 a 12 átomos de carbono, y el sustituyente en posición para, de 4 a 12 átomos de carbono. Los sustituyentes mencionados pueden contener también igual que los núcleos fenólicos, sustituyentes cloro o bromo.

Como resinas fenólicas pueden ser utilizados también productos que se forman por condensación cíclica de dialcoholes fenólicos bifuncionales. Los condensados cíclicos de esta clase pueden ser utilizados en forma pura o en forma mezclada con productos de condensación que contienen



estas porciones cíclicas en una cantidad de, por ejemplo, 85 partes en peso por lo menos. Para facilitar la incorporación de estos productos a los materiales sintéticos, se recomienda emplearlos junto con agentes de distribución, por ejemplo los plastificantes mencionados más abajo. Los condensados cíclicos pueden estar constituidos por 3, 4 ó más núcleos fenólicos. Corresponden a la fórmula general



en la que  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser iguales o diferentes, pero que, en general, son hidrógeno, eventualmente también restos alcohilo con 1 a 3 átomos de carbono, por ejemplo el resto metilo o el resto furilo, y  $R_3$  es uno de los restos mencionados arriba para la posición orto, orto o para ocupada. Son especialmente sencillos de preparar los condensados cíclicos en los que  $R_3$  es un resto alcohilo con 4 a 12 átomos de carbono.  $n$  es un número entero y asciende a, por lo menos, 2. Indica cuantos núcleos fenólicos han sido condensados en un anillo. Preferentemente,  $n = 3 - 5$ , pero puede ser también mayor, por ejemplo 8.

20

25

La formación y las propiedades de los condensados cíclicos, a partir por ejemplo de para-butilo terciario-fenol y para-octilfenol, se describen en "Kunststoffe", Tomo 52, (1962), 19-21.

30

287944



Otras resinas fenólicas adecuadas son las denominadas resinas trifuncionales. Estas son resinas que han sido obtenidas a partir de fenoles trifuncionales, por lo tanto fenoles con tres posiciones libres orto, orto y para, por reacción con un aldehído. Tales fenoles son, por ejemplo, fenol, m-cresol, u homólogos como m-xilenol.

Otras resinas asimismo adecuadas son las llamadas resinas difenólicas. Estas pueden ser preparadas por condensación de un difenol, como la resorcina, o de un difenol dicíclico, en un medio alcalino, con un aldehído. Difenoles adecuados son: dihidroxidifenil-metano, dihidroxidibencil-metano, dihidroxidifenil-metano u homólogos, como dihidroxidifenil-metilmetano, dihidroxidifenil-dimetilmetano, dihidroxidifenil-etilmetano, dihidroxidifenil-metiletilmetano, dihidroxidifenil-dietilmetano, dihidroxidifenil-metilpropilmetano, dihidroxidifenil-dipropilmetano, dihidroxidifenil-metilhexilmetano, dihidroxidifenil-dihexilmetano, dihidroxidifenil-metilciclohexilmetano, o productos que están sustituidos en el núcleo fenólico, como productos de sustitución 3-metílicos, 3,5-dimetílicos ó 3,3'-diisopropílicos. Los difenoles, que contienen dos grupos hidroxilo en posiciones p, p', son los más preferidos.

Como aldehídos que pueden ser hechos reaccionar con los fenoles mencionados previamente, entran en consideración principalmente los de 1 a 7 átomos de carbono, como el acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, crotonaldehído, benzaldehído, furfurool o mezclas de varios aldehídos, pero preferentemente formaldehído. Evidentemente, estos aldehídos pueden reaccionar también con mezclas de varios fenoles.



Las resinas mencionadas pueden ser utilizadas como tales; sin embargo, pueden ser también modificadas. Así, los grupos hidroxilo alcohólicos formados durante o después de la condensación de los fenoles con el aldehído, pueden ser eterificados o esterificados. La eterificación tiene lugar preferentemente mediante alcoholes monovalentes, y en tal extensión que dichas resinas sean todavía solubles en disolventes orgánicos. Alcoholes monovalentes adecuados son los alcoholes metílico, etílico, propílico, isopropílico, butílico, octílico, isooctílico, dodecílico o bencílico. La esterificación puede tener lugar preferentemente mediante ácidos carboxílicos monobásicos, como ácido acético, ácido propiónico o ácido butírico. Mediante una eterificación o esterificación como ésta, la reaccionabilidad de las resinas se modifica de manera que la en sí posible autocondensación de las resinas es disminuida o impedida por completo, mientras que es favorecida la reticulación con las cadenas polímeras. La modificación de las resinas puede tener lugar también, sustituyendo los grupos hidroxilo alcohólicos por halogenuros, de manera que se introduzcan, por ejemplo grupos clorometilo, en posiciones orto y/o para con respecto a los grupos hidroxilo fenólicos. Los grupos hidroxilo fenólicos pueden ser también eventualmente esterificados, por ejemplo por los ácidos carboxílicos monovalentes arriba mencionados.

Las resinas mencionadas, parcialmente eterificadas o esterificadas, pueden también ser más modificadas todavía, siendo por ejemplo plastificadas. Así, pueden ser hechas reaccionar a una temperatura de más 70°C, con un ácido graso hidroxilado que contiene más de 10 átomos de



carbono, o con un glicérido del mismo, obteniéndose así una resina que todavía es soluble en disolventes orgánicos. Además de con ácidos grasos hidroxilados o sus glicéridos, las resinas pueden ser plastificadas también con aceites grasos, resinas neutras, como resinas de urea o resinas de poliéster a base de esteres de ácidos dicarboxílicos con alcoholes polivalentes, o esteres de alcoholes polivalentes con una mezcla de (A) ácidos dicarboxílicos y (B) ácidos grasos o ácidos resínicos, o una mezcla de ácidos grasos y ácidos resínicos. La preparación de tales resinas plastificadas se describe, por ejemplo, en las patentes alemanas 605.917 y 684.225.

Las resinas previamente mencionadas son, en general, materiales semisólidos. Pero pueden ser utilizados convenientemente, en mezcla con cantidades variables de disolventes de bajo punto de ebullición, como butanol, benceno, tolueno o xileno, en forma de líquidos viscosos. Sin embargo, se utilizan convenientemente en forma de una solución en líquidos de alto punto de ebullición. Tales líquidos son, por ejemplo, compuestos que pueden ser utilizados ya como plastificantes en mezclas de materiales sintéticos, por ejemplo aceites minerales, poliésteres alifáticos o aromáticos, esteres de ácidos carboxílicos polivalentes, poliglicoles, alcoholes polivalentes o mezclas de tales sustancias. Los compuestos previamente mencionados pueden ser monomoleculares o polimoleculares. Los disolventes de bajo punto de ebullición pueden ser sustituidos por los líquidos mencionados de puntos de ebullición más elevados, añadiendo a las mezclas de las resinas con los disolventes de puntos de ebullición bajos, una cantidad adecuada, por ejemplo de lo



a 50% en peso, de un compuesto de alto peso molecular, y separando a vacío por destilación los disolventes de puntos de ebullición bajos, preferentemente a una temperatura de menos de 100°C.

5 De los halogenuros metálicos entran en consideración preferentemente los cloruros y bromuros, especialmente el cloruro de estaño (II), el cloruro de hierro o el bromuro de hierro, aunque también son adecuados otros halogenuros, como el ioduro de estado (II), o los cloruros y bromuros de los otros metales indicados a continuación. También son  
10 utilizables halogenuros básicos, como  $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ .

Mediante la presencia de materiales de carga, especialmente tipos de negro de humo activados o semiactivados, se refuerza la actividad de los halogenuros metálicos. Los  
15 halogenuros metálicos pueden ser añadidos como tales. Pero, entonces, se dificulta la preparación y elaboración de las mezclas, porque los cloruros metálicos sustancialmente añadidos, sólo pueden ser difícilmente recogidos por las mezclas de los materiales sintéticos y provocan una fuerte  
20 corrosión. Por ello, es más ventajoso prepararlos primero en la mezcla durante el proceso de mezclado, a partir de donadores de halógeno, es decir, sustancias orgánicas que desprenden halógeno o halogenuro de hidrógeno, y un compuesto de un metal que pueda reaccionar con ellos en caliente.  
25

Donadores de halógeno adecuados son todos los compuestos que separan halógeno o halogenuro de hidrógeno, en presencia de uno de los compuestos metálicos y en las condiciones aplicadas, por ejemplo a una temperatura de más  
30 de 70°C.

287944



Son adecuados, por ejemplo: polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno con otros compuestos polimerizables, prefiriéndose los polímeros que no contienen agentes estabilizadores, además de materiales sintéticos que contienen halógeno, como policloropreno, caucho butilo halogenado, por ejemplo clorado o bromado, productos de halogenación o de clorosulfonación de polietileno de baja presión o de alta presión, o poliolefinas superiores, mezclas coloidales de poli(cloruro de vinilo) con copolímeros de acrilonitrilo y butadieno, hidrocarburos halogenados que contienen halógeno desdoblable o halogenuro de hidrógeno desdoblable, como productos de cloración líquidos o sólidos de hidrocarburos parafínicos de procedencia natural o sintética, Fakticel halogenados, tricloruro de bencilo, cloruro de bencilideno (cloruro de benzol) o cloruro de bencenilo (benzotricloruro), u homólogos de éstos, heptaclorociclohexano, ácidos acéticos clorados, halogenuros de ácido, como cloruro o bromuro de lauroilo, de oleilo, de estearilo o de benzofilo, difenilbromometano, difenildibromometano o trifenilbromometano, benzotribromuro, compuestos que contienen el grupo  $>NHal$ , como N-bromosuccinimida o N-bromoftalimida o mezclas de tales compuestos. Son especialmente activos los compuestos de bromo.

Para la producción de los halogenuros metálicos mencionados, se pueden utilizar por ejemplo compuestos de los siguientes metales: magnesio, cadmio, calcio, berilio, zinc, plomo, manganeso, cobalto, níquel, antimonio y, preferentemente, estaño y/o hierro. Estos metales pueden ser utilizados en forma de óxidos o, como también el cromo,



titanio y aluminio, en forma de compuestos, por ejemplo en forma de sales de ácidos débiles orgánicos, como formiatos, acetatos, lauratos, estearatos, benzoatos, cromatos, silicatos o carbonatos. También pueden ser utilizadas las sales básicas de los ácidos previamente mencionados y, asimismo, mezclas de varios de los compuestos antes mencionados. Se obtienen resultados especialmente buenos, utilizando sales de hierro de los ácidos arriba mencionados, por ejemplo, ácido esteárico eventualmente en mezcla con compuestos de estaño divalente o de zinc.

La cantidad del donador de halógeno y de compuesto metálico que se añade a la mezcla, depende de su contenido de halógeno y metal, y de la facilidad con que el halógeno o el halogenuro de hidrógeno se desdobra. Las cantidades en que se emplean los halogenuros metálicos o los compuestos mencionados, dependen también de la extensión de la vulcanización deseada y de las condiciones de vulcanización. En general, estos compuestos se utilizan en cantidad tal, que haya presentes, o se puedan formar, de 0,1 a 12, preferentemente de 0,3 a 6,0, partes del halogenuro metálico por cada 100 partes del elastómero. Sin embargo, según el resultado deseado, se pueden añadir también cantidades más pequeñas o mayores de los compuestos antes mencionados. Además, la proporción de los compuestos metálicos, como óxido de zinc, con respecto al donador de halógeno oscila entre amplios límites, pudiendo además predominar también el contenido de compuesto metálico o de donador de halógeno. El compuesto metálico por ejemplo, puede ser dosificado de manera que la cantidad del halógeno o del halogenuro de hidrógeno sea suficiente sólo para la



formación de un halogenuro metálico básico.

5 Cuando se realiza la formación de los halogenuros metálicos en la mezcla, se obtiene una activación especialmente enérgica de la vulcanización calentando la mezcla a temperaturas de 70 a 250°C, ventajosamente de más de 120°C y de hasta 220°C, durante poco tiempo, antes de la adición de la resina, por ejemplo de 5 a 20 minutos antes. Mediante el tratamiento por calor se forma el halogenuro metálico que, por su parte, actúa sobre los elastómeros. De esta manera se aumenta la velocidad de vulcanización y el efecto de vulcanización.

10 Mediante una elección apropiada del tipo y cantidad del compuesto metálico y del donador de halógeno o de halogenuro de hidrógeno y de las condiciones del tratamiento en caliente, que se pueden determinar fácilmente mediante unos pocos experimentos, puede variarse dentro de amplios límites la cantidad de halogenuro metálico formado en el elastómero y conseguirse un resultado óptimo.

20 Cuando las mezclas de caucho se preparan en laminadoras, el tratamiento por calor se realiza generalmente, por razones económicas, en un tiempo de hasta 15 minutos. Pero también se puede añadir el halogenuro metálico o se puede hacer reaccionar el compuesto metálico con el donador de halógeno, mientras se almacena o atempera la mezcla en el margen de temperaturas indicado durante un tiempo 25 más largo, por ejemplo, de 30 a 90 minutos.

30 La reacción del donador de halógeno con el compuesto metálico puede ser efectuada también, mezclando entre sí a la temperatura arriba mencionada, algunos o todos los componentes de la mezcla a vulcanizar, por ejemplo,



1353

5  
10  
en una amasadora, como un mezclador de Banbury. En este caso no es necesario efectuar el proceso de mezcla total a la temperatura indicada. Más bien es suficiente mantener la mezcla a la temperatura dicha sólo durante un tiempo adecuado, en el cual puede tener lugar la reacción entre el compuesto metálico y el donador de halógeno. La formación de los halogenuros metálicos en el elastómero puede tener lugar también en dos etapas, a saber, parcialmente durante el mezclado a la temperatura de mezclado normal y, el resto, durante la reacción de vulcanización.

15  
20  
25  
30  
Trabajando de acuerdo con la invención, el material sintético, la resina, el halogenuro metálico y los otros aditivos, pueden ser mezclados en un orden arbitrario según el procedimiento usual para la preparación de mezclas de caucho, cuando se añade sustancialmente el halogenuro metálico, agregándose el agente de vulcanización lo más tarde posible para evitar una reticulación prematura. Pero, el halogenuro metálico puede mezclarse también en primer lugar con la resina y combinarse con ésta mediante un calentamiento suave, facilitándose así el mezclado íntimo del halogenuro metálico y mejorándose la reticulación. En caso de que el halogenuro metálico se forme in situ a partir de un compuesto metálico, es ventajoso incorporar primero los compuestos metálicos y el compuesto halogenado, para garantizar una buena distribución de estos componentes en el material sintético, y para permitir así la formación de la mayor cantidad posible de halogenuro metálico. Después pueden añadirse los otros componentes, como el ácido esteárico, ácido palmítico, ácido mirístico o ácido laurico, u otros agentes auxiliares.



Los productos de partida utilizados de acuerdo con la invención, pueden ser mezclados también antes de la reticulación con otros materiales sintéticos o elastómeros, por ejemplo con polímeros o copolímeros de etileno, propilano, isobutileno o caucho butilo, caucho natural, poliisopreno, polibutadieno, copolímeros de butadieno con acrilonitrilo y/o estireno, policloropreno. En general, la proporción de estos componentes no asciende a más de un 50% en peso.

10 Si la mezcla ha de ser laminada, amasada o almacenada durante corto tiempo y a temperaturas de más de 120°C, para elevar la acción activadora de los halogenuros metálicos, es conveniente añadir la resina utilizada como medio de vulcanización, solo después de volver a enfriar.

15 También es posible añadir ya antes o durante el tratamiento en caliente, una pequeña cantidad, aproximadamente 0,1 a 1,5 partes por cada 100 partes de una resina que actúa como agente de reticulación. Entonces durante el tratamiento en caliente, tiene lugar ya una determinada reticulación, la cual influye solamente poco en el proceso de mezclado.

20 La mezcla puede ser moldeada en moldes calientes y reticulada, de manera igualmente conocida, por ejemplo mediante calentamiento en aire caliente o vapor, hasta temperaturas de más de 100°C, por ejemplo hasta 220°C, o también por presión. Se prefieren temperaturas de vulcanización de 150 a 170°C y tiempos de vulcanización de 5 a 60 minutos. Para acortar la vulcanización se puede trabajar también a temperaturas de más de 170°C. Las mezclas pueden ser preparadas en general con la colaboración de mate-



5 riales de carga, como negro de humo o materiales de carga  
claros, preferentemente ácidos silícicos activos. Pueden  
ser transformadas en artículos de caucho técnicos, por  
ejemplo material para suelas, cubiertas para neumáticos  
de automóvil, mangueras, placas de junta, esteras, amor-  
tiguadores y aislamientos para cables semejantes.

#### Ejemplo 1

Se preparó la siguiente mezcla:

<u>Mezcla</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
Caucho de etileno-propileno-diciclo-pentadieno con 3,5-4 dobles enlaces aproximadamente, en 1000 átomos de carbono	-	100	-
Caucho de etileno-propileno-diciclo-pentadieno con 5 dobles enlaces aproximadamente, en 1000 átomos de carbono	100	-	100
Negro de horno de alta resistencia a la abrasión (negro de humo HAF)	45	45	-
Negro de horno de la máxima resistencia a la abrasión (negro de humo ISAF)	-	-	45
Ácido esteárico	1	1	2
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3	4	3
Resina A	6	-	-
Resina B	-	6	10

25 El negro de humo y el caucho se mezclan entre sí y se incorporan sucesivamente a esta mezcla, ácido esteárico, el cloruro de estaño (II) y la resina, pudiéndose sin embargo modificar el orden de las adiciones individuales. La mezcla se preparó a 90-100°C, aunque es también posible el empleo de temperatura más elevadas o más bajas. Las resinas se prepararon en medio alcalino por condensación de formaldehído con p-butiloterciario-fenol (resina  
30



A) o p-octil fenol (resina B). La mezcla se vulcaniza entonces a 160°C, obteniéndose así los siguientes valores:

Mezcla	I			II		III	
Tiempo de vulcanización (minutos)	40	60	90	60	90	60	90
Resistencia a la rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	100	130	134	102	117	133	144
Alargamiento a la rotura (%)	380	361	323	432	349	319	285
Módulo 150% (kg/cm <sup>2</sup> )	24	30	38	18	24	41	50
Módulo 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	71	98	121	58	91	125	-
Alargamiento residual (%) <sup>1</sup>	31	22	13	33	18	12	10
Resistencia en probeta entallada (kg/cm <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	13	11	13	16	10	12	10
Dureza (Shore A)	62	63	64	60	62	65	68
Elasticidad de rebote (%)	45	46	46	47	45	37	37

En lugar de los negros de humo, se pueden utilizar también como materiales de carga, ácidos silícicos. Es conveniente entonces, aumentar la cantidad de resina hasta unas 8 a 12 partes.

20

1) El alargamiento residual es el aumento de la longitud (en %) del anillo normalizado R I (DIN 53 504) inmediatamente después de la rotura.

2) La resistencia en probeta entallada es la resistencia a la progresión de la rotura, medida en un anillo normalizado, provisto de tres entalladuras R II (DIN 5304).

25

En este ejemplo y en los siguientes, se realizaron todos los ensayos con anillos normalizados con 4 mm de distancia entre el radio exterior e interior, y un

30



espesor de 6 mm.

### Ejemplo 2

Este ejemplo muestra la realización de la vulcanización con ayuda de un producto previamente reaccionado, obtenido a partir de p-dodecilfenol-dialcohol y  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Productos de este tipo se obtienen según la patente austriaca 219.845 por disolución conjunta de p-dodecilfenoldialcohol y  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en acetona, y suave calentamiento. El producto aquí utilizado obtenido a partir de p-dodecilfenoldialcohol y  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , contiene aproximadamente 28% de estaño y 16% de cloro.

<u>Mezcla</u>	<u>IV</u>
Copolímero de etileno-propileno-diciclopentadieno como en la Mezcla III	100
Acido esteárico	1
Producto de combinación de dodecilfenoldialcohol- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,0
Negro de horno de la super resistente a la abrasión (negro de humo SAF)	45,0
Resina de p-octilfenol y formaldehído (condensada en medio alcalino)	6,0

La preparación de las mezclas tuvo lugar como en el Ejemplo I.

Temperatura de vulcanización: 160°C

### Valores de ensayo de los vulcanizados

<u>Mezcla</u>	<u>IV</u>	
Tiempo de vulcanización (minutos)	60	90
Resistencia a la rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	98	122
Alargamiento a la rotura (%)	348	316
Módulo 150 (kg/cm <sup>2</sup> )	31	39
Módulo 300 (kg/cm <sup>2</sup> )	81	112

287944



Alargamiento residual (%) <sup>1</sup>	25	16
Resistencia en probeta entallada (kg/cm <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	13	10
Dureza (°Shore A)	64	65
Elasticidad de rebote (%)	38	37

### Ejemplo 3

Este ejemplo muestra la activación de la vulcanización mediante sales metálicas de ácidos orgánicos y compuestos que desdoblan fácilmente halógeno o halogenuro de hidrógeno. Antes de la adición de la resina fenólica, se laminan las mezclas en caliente, durante aproximadamente 10 minutos.

<u>Mezcla</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>
Copolímero de etileno-propileno-diciclopentadieno como en la Mezcla III	100	100	100	100
Acido esteárico	1,0	1,0	1,0	-
Difenilbromometano	3,0	3,0	3,0	-
N-bromo-succinimida	-	-	-	2,5
Estearato de hierro	2,0	2,0	2,0	2,0
Estearato de estaño	-	-	1,0	-
Negro de horno super resistente a la abrasión (negro de humo SAF)	45,0	45,0	45,0	45,0
Resina de p-isooctilfenol y formaldehído (condensada en medio alcalino)	6,0	6,0	6,0	10,0

#### Preparación de las mezclas:

Primeramente, se somete el copolímero a la acción de la laminadora y se hace que adopte la forma de lámina, y se



18

incorporan los restantes componentes de la mezcla, con excepción de la resina fenólica. El orden en que se incorporan los componentes de la mezcla, no es esencial. La temperatura de mezclado asciende entonces a unos 90°C. Seguidamente, se retira la mezcla y se introduce en una instalación laminadora provista de rodillos caldeados. Después de que se ha formado una lámina, la temperatura de la mezcla (medida con un pirómetro comercial) asciende a 130-250°C. Las mezclas se laminaron en caliente durante 10 minutos cada una de ellas, a las temperaturas siguientes:

Mezcla	V	160 - 180°C
	VI	175 - 180°C
	VII	170 - 180°C
	VIII	160 - 165°C

287944

Se retiraron las mezclas todavía calientes y se mezclaron con la resina fenólica en una tercera etapa de trabajo, ascendiendo la temperatura de mezcla a unos 90°C.

20 Temperatura de vulcanización 160°C  
Valores de ensayo de los vulcanizados

Mezcla	V		VI		VII		VIII	
Tiempo de vulcanización (minutos)	60	90	60	90	60	90	60	90
Resistencia a la rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	149	132	141	150	123	131	111	129
Alargamiento a la rotura (%)	328	286	358	353	374	375	446	400
Módulo 150 (kg/cm <sup>2</sup> )	28	32	24	24	20	21	14	17
Módulo 300 (kg/cm <sup>2</sup> )	127	-	101	111	83	87	52	74
Alargamiento residual (%)	12	11	17	13	20	22	28	21
Resistencia probeta entallada (kg/cm <sup>2</sup> )	7	6	11	9	10	10	13	11
Dureza (Shore A)	57	58	56	57	56	56	55	55
Elasticidad de rebote (%)	43	43	40	40	41	40	40	41



La preparación de las mezclas descritas en este ejemplo, se puede simplificar esencialmente cuando se elabora en un mezclador interno. El efecto alcanzado de otro modo por laminado más prolongado a temperaturas más elevadas, puede ser alcanzado entonces mediante un corto tiempo de amasado a temperaturas correspondientes. La resina que sirve como agente de vulcanización puede ser incorporada eventualmente al final del proceso de mezclado, cuando los tiempos de mezclado exigidos para ello son tan cortos que no tiene lugar todavía la iniciación de la vulcanización. El ejemplo muestra además lo adecuado del estearato de hierro, así como del difenilbromometano, para la vulcanización de los tipos de caucho utilizados de acuerdo con la invención. Se obtienen también vulcanizados con buena meta de vulcanización, con la adición simultánea de estearato de hierro y estearato de estaño o de zinc.

Al dosificar los compuestos que contienen halógeno y metal, es preciso prestar atención a que se encuentren en una relación cuantitativa adecuada. Utilizando cantidades demasiado grandes de sustancia halogenada, puede llegarse en caso contrario a una despolimerización del copolímero de etileno-propileno, durante la laminación en caliente. Tales mezclas modificadas, no son ya vulcanizables.

Esta solicitud, que corresponde a las presentadas en Alemania el 14 de Mayo de 1962, bajo el N° C 26.983 IVa/39b y 27 de Agosto de 1962, con el N° C 27.790 IVa/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



## NOTA

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

12. - Procedimiento para la reticulación de materiales sintéticos no saturados, caracterizado porque materiales sintéticos no saturados que han sido obtenidos por copolimerización de compuestos no saturados poliolefínicamente con 4 a 14 átomos de carbono y monoolefinas de cadena recta con 2 a 10 átomos de carbono o mezclas de estas monoolefinas con hasta 90 moles % de monoolefinas ramificadas con 4 a 12 átomos de carbono, con relación a los componentes monoolefínicos totales, o, en caso de que los compuestos no saturados poliolefínicamente sean por lo menos en parte de naturaleza cíclica, por copolimerización con monoolefinas de cadena ramificada o con mezclas de tales olefinas ramificadas y monoolefinas de cadena recta con 2 a 10 átomos de carbono, se reticulan en presencia de uno o varios halogenuros de metales de los grupos 2 ó 3 del sistema periódico, o de metales pesados, con resinas fenólicas tales que contienen grupos hidroxilo fenólicos, eventualmente esterificados, y grupos hidroxilo alcohólicos libres, eterificados o esterificados, o en su lugar átomos de halógeno.

22. - Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque la proporción de las olefinas ramificadas está, en los casos mencionados, entre 10 y 70% con relación a los componentes monoolefínicos.

32. - Procedimiento según los puntos 1 y 2, carac-



terizado porque la proporción de las olefinas ramificadas asciende, en los casos mencionados, hasta 50 moles %.

5

4<sup>a</sup>. - Procedimiento según los puntos 1 a 3, caracterizado porque el compuesto no saturado poliolefinicamente contiene un par de dobles enlaces conjugados.

6

5<sup>a</sup>. - Procedimiento según los puntos 1 a 4, caracterizado porque los copolímeros están preparados a partir de compuestos que consisten solamente en carbono e hidrógeno.

10

6<sup>a</sup>. - Procedimiento según los puntos 1 a 5, caracterizado porque por lo menos 50 moles % de los compuestos no saturados poliolefinicamente, son de naturaleza cíclica.

7<sup>a</sup>. - Procedimiento según los puntos 1 a 6, caracterizado por que el compuesto no saturado poliolefinicamente, es un compuesto cíclico.

15

8<sup>a</sup>. - Procedimiento según el punto 7, caracterizado porque el compuesto no saturado poliolefinicamente, es dicitlopentadieno.

20

9<sup>a</sup>. - Procedimiento según los puntos 1 a 8, caracterizado porque la proporción de los componentes diénicos en los copolímeros, está entre 0,5 y 10, preferentemente entre 1 y 5 moles %.

25

10<sup>a</sup>. - Procedimiento según los puntos 1 a 9, caracterizado porque las resinas fenólicas se utilizan en cantidad entre 1 y 15, preferentemente entre 3 y 9 partes en peso, por 100 partes de material sintético.

30

11<sup>a</sup>. - Procedimiento según los puntos 1 a 10, caracterizado porque se utilizan resinas fenólicas a base de fenoles mononucleares que contienen un sustituyente, preferentemente un resto hidrocarbonado con 4 a 12 átomos de carbono, en posición para- con respecto al grupo hidroxi-



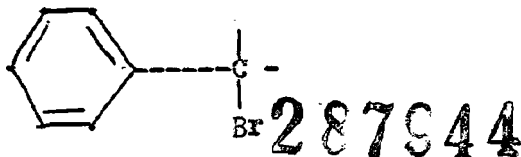
lo fenólico.

12ª. - Procedimiento según los puntos 1 a 11, caracterizado porque el halogenuro metálico es un cloruro y/o bromuro, preferentemente cloruro de estaño (II), cloruro de hierro o bromuro de hierro.

13ª. - Procedimiento según los puntos 1 a 12, caracterizado porque se mezcla primeramente el halogenuro metálico con la resina y se combina con ésta antes de ser incorporados ambos en la mezcla a vulcanizar.

14ª. - Procedimiento según los puntos 1 a 13, caracterizado porque el halogenuro metálico se produce en la mezcla, antes o durante la vulcanización, a una temperatura preferentemente de más de 70 a 250°C y, aún mejor, de 120 a 220°C.

15ª. - Procedimiento según el punto 14, caracterizado porque el halogenuro metálico se prepara en la mezcla, a partir de un compuesto metálico apto para ello y de un compuesto que desdobra bromo o bromuro de hidrógeno, preferentemente un compuesto con la estructura,



16ª. - Procedimiento según los puntos 1 a 15, caracterizado porque los halogenuros metálicos o los donadores de halógeno, y los compuestos metálicos, se utilizan en una cantidad tal que haya presentes, o que pueden formar, de 0,1 a 12, preferentemente de 0,3 a 6 partes del halogenuro metálico, por cada 100 partes de elastómero.



10

17º. - Procedimiento según los puntos 1 a 16, caracterizado porque los materiales sintéticos a vulcanizar se mezclan todavía antes de la vulcanización con otros materiales sintéticos o elastómeros, sin que la proporción de estos otros materiales sintéticos o elastómeros ascienda convenientemente a mas de un 50% en peso.

5

18º. - Procedimiento según los puntos 1 a 17, caracterizado porque la mezcla a vulcanizar se calienta antes de la vulcanización hasta una temperatura de más de 70ºC y porque se añaden antes ó durante este tratamiento en caliente, de 0,1 a 1,5 partes de la resina fenólica que actúa como agente de reticulación, estando referidas las cantidades a cada 100 partes de material sintético.

10

19º. - Procedimiento para la reticulación de materiales sintéticos no saturados.

15

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 JUN. 1963

P. A.  
Atestado de El Encargado  
Por [Signature]

287944

DG/ [Signature]