

288958



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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES VULCANIZABLES", a favor de la firma italiana MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, residente en MILANO (Italia).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a composiciones vulcanizables basadas en polímeros de alfa-olefinas sólidos o en copolímeros elastómericos amorfos de etileno con alfa-olefinas.

5.

Este invento se refiere asimismo al procedimiento



288958

para vulcanizar estas composiciones y a los artículos así obtenidos.

Más particularmente, el invento provee la incorporación, por que respecta a las mezclas constituidas de polímeros o copolímeros olefínicos, de un peróxido orgánico capaz de descomponerse por calentamiento, formado así radicales libres, y de uno o más aceptores de radicales libres que consisten en derivados orgánicos de furano, seguido por calentamiento a temperatura de vulcanización.

5.

15.

Ha sido ya descrita la preparación de polímeros de alfa-olefinas sólidos y de copolímeros de etileno con alfa-olefinas.

Según es conocido, en diferentes casos las propiedades mecánicas o térmicas de los mencionados productos no son completamente satisfactorias y es deseable, por ejemplo, incrementar su punto de reblandecimiento, la resistencia a la tracción y las propiedades de elasticidad.

15.

Por este motivo han sido ya propuestos diferentes métodos para realizar el enlace transversal de estos productos, con el fin de obtener polímeros o elastómeros provistos de características mejoradas.

20.

Ha sido propuesta la modificación química de la estructura de las macromoléculas, por ejemplo mediante introducción de grupos halogen-carboxílicos aptos para reaccionar con compuestos inorgánicos o con compuestos orgánicos bifuncionales con formación de enlaces transversales, o por inserción en las macromoléculas saturadas de compuestos orgánicos insaturados aptos para arrostrar la

25.



288958

polimerización radicalica. Sin embargo, estos métodos son complicados, requieren más fases de procedimiento y son escasamente económicos.

5. Asimismo ha sido propuesto tratar polímeros y copolímeros saturados con iniciadores radicalicos elegidos de percompuestos orgánicos (hidroperóxidos, peróxidos, perácidos, perésteres, etc.).

10. Este método, el cual es más sencillo que los métodos precedentes, no puede ser utilizado en general ya que conduce a menudo a la degradación de los polímeros o a reacciones secundarias indeseadas.

15. Por consiguiente, se ha propuesto adicionar a los citados percompuestos en las mezclas, sustancias llamadas aceptores de radicales libres. Estas sustancias no son aptas para producir radicales libres en la cadena, pero puede reaccionar con las inducidas por el peróxido orgánico y formar otros radicales que son más estables. Por consiguiente, se aumenta la probabilidad de copulación de dos radicales, que corresponden a la formación de un puente de enlace transversal. Esto proporciona finalmente una utilización superior del peróxido para la reacción de enlace transversal. Para este fin se ha propuesto la adición de pequeñas cantidades de azufre, compuestos quinon-imino, maleimidas o bis-maleimidas, etc.

25. Objeto de este invento son las composiciones vulcanizables constituidas de polímeros o copolímeros olefinicos, en los que está presente, junto con el iniciador radicalico, asimismo un aceptador de radical libre que hace



288558

factible incrementar notablemente el grado de enlace transversal de los polímeros o copolímeros mencionados con respecto a los aceptores precedentes y, sobre todo, rebajar el olor ofensivo de los productos vulcanizados obtenidos con fórmulas convencionales, particularmente con azufre.

5.

En efecto, se ha encontrado que se obtiene una vulcanización efectiva añadiendo a las mezclas de los citados polímeros o copolímeros, un peróxido orgánico como iniciador, radicalico y un derivado de furano como aceptor de radical libre y calentando las mezclas a la temperatura de vulcanización, obteniéndose así polímeros y copolímeros mejorados. Las composiciones vulcanizables según este invento consisten, por consiguiente, de polímeros o copolímeros olefinicos.

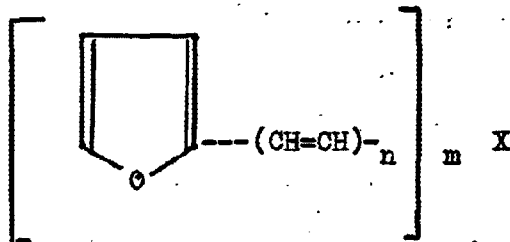
10.

un peróxido orgánico, posiblemente reforzado con cargas de relleno, y un compuesto orgánico que actua como un aceptor de radical libre.

15.

Los mencionados compuestos furánicos se eligen preferentemente del grupo que consta de furfural, alcohol furfuralico, ácido furfórico, furfureamida, furilo, el producto de condensación de furfural y una hidrazina y un compuesto de la fórmula

20.



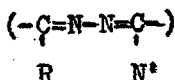


288958

donde X es un radical orgánico que contiene un grupo electro-negativo tal como, por ejemplo, -CHO, -COOH, -CONH₂, -CN, -NH₂, -COOR, -CO-, -COOCO-, -CH₂COCH₂COOR, -CH(COOR)₂ n es 1 ó 2, m es el número de valencias libres de X y R es un radical alquilo o arilo.

5.

Una característica preferida de este invento incluye las composiciones que comprenden, como aceptor de radical, un derivado de furano que contiene un grupo azínico



donde R y R' se eligen del grupo que consta de hidrógeno, radicales alquilo o cicloalquilo. Entre los compuestos de esta clase se ha encontrado como particularmente ventajoso la azina del furfuraldehído (o furfuraldazina, es decir el producto de condensación de furfural e hidrozina.).

10.

Otra característica preferida incluye composiciones en las que el aceptor de radical es un compuesto de furano caracterizado por la presencia en la molécula de enlaces insaturados, conjugados por lo menos en parte con el núcleo de furano.

15.

Ejemplos de estos compuestos son: beta-(alfa-furil)-acroleína (I), 5(alfa-furil)-pentadienal (II), (alfa-furil)acrilamida. (alfa-furil)acrilonitrilo, ácido beta-(alfa-furil)lacrílico y ésteres del mismo, bis-furfurilidenacetona (III), 1-(alfa-furil)5-oxo-dieno-1,3, 1,9-bis(alfa-furil)5-oxo-nona-tetraeno-1,3,6,8 (IV), alfa-etil-beta(alfa-

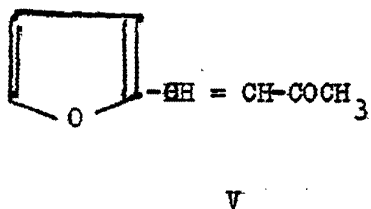
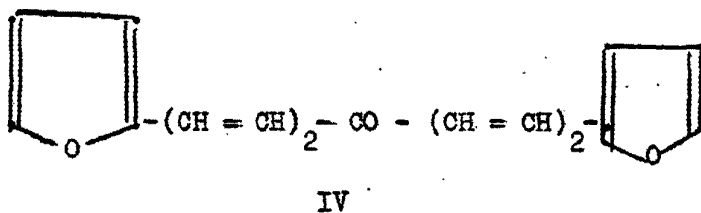
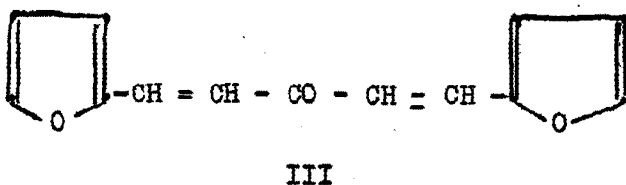
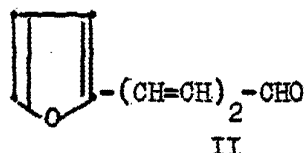
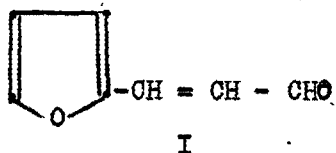
20.

25.

288958



-furiI)acroleina, los ésteres del ácido furfurilidenmálonico,
furfuriliden-acetona (V)





23 2958

Se obtienen asimismo buenos resultados con los productos de condensación de beta(alfa-furil)acroleina con las acetonas cíclicas, por ejemplo la ciclopentanona y con la ciclohexanona (ver Ber. 76, 676, 1943).

5. Los peróxidos orgánicos empleados en las composiciones según este invento incluyen compuestos tales como el peróxido de cumilo, el peróxido de benzoylo, el peróxido tercibutílico, el peróxido de tetracloro-tercibutílico, el perbenzoato tercibutílico, el peróxido de tercibutil-cumilo, 10. diperóxidos y similares.

- La cantidad de peróxido orgánico a emplear depende del grado de vulcanización deseado y de la relación de descomposición o reactividad del peróxido utilizado; se emplean cantidades de 0,1-20% en peso, preferentemente de 15. 0,5-10%, con respecto al polímero o copolímero olefínico.

- Debe emplearse una cantidad de un derivado de furano aceptor de radical suficiente para determinar una mejora efectiva en las características del producto vulcanizado; dicha cantidad se halla comprendida entre 0,1 y 10%, 20. y de preferencia entre 0,5 y 5%, en peso, calculado sobre el polímero.

- Los polímeros y copolímeros olefínicos que pueden ser enlazados transversalmente por el procedimiento según este invento, son los polímeros sólidos de ~~alfa~~ olefinas, 25. tales como polietileno, polipropileno, polibuteno y copolímeros de etileno amorfos con alfa-olefinas, más particularmente copolímeros elastómericos de etileno amorfos con propileno o de etileno con buteno. Los citados polímeros o copolímeros son, por ejemplo, los obtenidos con sistemas catalíticos



288958

fundamentados en un compuesto metálico de transición del Grupo 4b, 5b, 6b, o 8 del Sistema Periódico de Mendeleiev, y de un compuesto metalorgánico de un elemento del Grupo 1a, 2a, o 3a del citado Sistema Periódico.

5. Los copolímeros de etileno tienen un peso molecular superior a 60,000, de preferencia desde 80.000 a 800.000, y un contenido de etileno del 30 al 70% en moles.

Pueden emplearse asimismo, los polímeros y copolímeros obtenidos en solución por contacto con un catalizador heterogéneo que consiste, prevalentemente, de óxido de aluminio, óxido de cromo y óxido de molibdeno.

10. Las temperaturas que tienen que emplearse para la vulcanización según este invento varían de acuerdo con la temperatura de descomposición del peróxido orgánico, y consecuentemente, varían los tiempos de calentamiento, los cuales son más cortos a temperaturas elevadas. Se emplean en general temperaturas comprendidas entre 130° C y 230° C, y de preferencia entre 140° y 180° C, con tiempos de calentamiento desde 1 a 90 minutos.

20. Mediante la vulcanización de polímeros y copolímeros olefínicos con el procedimiento objeto de este invento, se obtienen mejores productos, los cuales se caracterizan, en el caso de polímeros, por un punto de fusión superior e insolubilidad en disolventes de hidrocarburo, y en el caso de copolímeros, por características mecánicas y elastoméricas mejoradas, más particularmente por un módulo de elasticidad y deformación permanente mejorados que están en relación con el grado de vulcanización.

25.



288958

Además, se ha de poner en relieve que los vulcanizados obtenidos a partir de las composiciones, según este invento, no ofrezcan el olor ofensivo característico de los vulcanizados obtenidos con ayuda de otros aceptares de radicales libres.

A las mezclas según este invento pueden añadirse las habituales cargas de relleno, pigmentos, estabilizadores, etc.

Los siguientes ejemplos ilustran las diferentes características de la invención sin limitar su alcance.

EJEMPLO 1.

Se añade peróxido de cumilo y furfural a un copolímero de etileno-propileno (que contiene 55% en moles de propileno y tiene una viscosidad Money (1+4), a 100°C, de 45). La mezcla se efectúa en una mezcladora de rodillos, a temperatura ambiente.

En la tabla I se ilustra las composiciones de las mezclas y los valores de enlace transversal obtenidos con peróxido solo, con peróxido más azufre y con peróxido más furfural, respectivamente.

TABLA I

Copolímeros de etileno-propileno	100	100	100
peróxido de cumilo	6,5	6,5	6,5
furfural	-	-	0,92
azufre	-	-	-
resistencia a la tracción, en kg/cm ²	15	14	14
alargamiento a la rotura, %	465-475	340-370	320-370
módulo de alargamiento a 300%, en kg/cm ²	9	12	12
alargamiento residual (100%)	18	9	5
resistencia del desgarre, kg/cm ²	6	7	7
grado de agrosamiento a equilibrio en CCl ₄ a 30°C (x)	8,15-8,17	6,35-6,38	6,31-6,34
solubilidad en CCl ₄ %	11,8-11,1	7,8-8,1	9,8-9,8



288958

temperatura de vulcanización 165°C
tiempo de vulcanización 30 minutos
(x) el grado de engrosamiento es facilitado por la fórmula

5.

10.
$$g = 1 + \frac{(P_r - d_f)}{P_f \cdot D_s}$$

15.

donde g = grado de engrosamiento

P_r = peso de la muestra engrosada (2mm. 5mm)

P_f = peso de la muestra engrosada y secada.

d_f = densidad de la muestra engrosada y secada.

20.

d_r = densidad del líquido de engrosamiento.

EJEMPLO 2.

Se carga un copolímero de etileno-propileno con negro de humo de horno, y luego se vulcaniza con los ingredientes del ejemplo 1.

25.



288958

En la tabla II, se ilustran las composiciones de las mezclas y los valores de enlace transversal obtenidos con peróxido solo, con peróxido más azufre y con peróxido más furfural.

T A B L A II

copolímero de etileno-propileno	100	100	100
negro de humo HAF	50	50	50
peróxido de cumilo	2.6	2.6	2.6
furfural	-	-	0.92
azufre	-	0.3	-
resistencia a la tracción, en kg/cm ²	118±5	192±11	170±6
alargamiento a la rotura, en %	440-460	350-380	400-410
módulo de alargamiento a 300%, en kg/cm ²	61±2	140±4	109±3
alargamiento residual (200%)	20	7	11.5
resistencia al desgarre, en kg/cm ²	44	42±1	44±4

Temperatura de vulcanización: 165° C

Tiempo de vulcanización: 30 minutos.

11 JUN



288958

EJEMPLO 3.

Se añade a un copolímero de etileno-propileno, peróxido de cumilo y furfureamida (obtenida por condensación de 3 moles de furfural y 2 moles de NH_3).

5. Se lleva a cabo la mezcla mediante un rodillo mezclador a temperatura ambiente.

10. En la tabla III se ilustran las composiciones de las mezclas y las características mecánicas de vulcanizado en comparación con una mezcla similar que contiene azufre en lugar de furfureamida.

TABLA III

Copolímero de etileno-propileno	100	100
peróxido de cumilo	2.6	2.6
furfureamida	0.43	-
azufre	-	0.3
resistencia a la tracción, en kg/cm^2	12	14
alargamiento a la rotura, %	295-330	340-370
módulo de alargamiento a 300%, en kg/cm^2	12	12
alargamiento residual (100%), %	6	9
resistencia al desgarre, en kg/cm^2	8	7
grado de engrosamiento en CCl_4 , %	6.26-6.28	6.35-6.38
solubilidad en CCl_4 , %	9.35-9.5	7.8-8.1



288958

Temperatura de vulcanización: 165° C
Tiempo de vulcanización: 30 minutos.

E J E M P L O 4.

5. Se carga un copolímero de etileno-propileno con negro de humo de horno y luego se vulcaniza con los ingredientes del Ejemplo 3.

10. En la tabla IV se ilustra la composición de la mezcla y las características mecánicas del vulcanizado en comparación con una mezcla similar pero que contiene azufre en lugar de furfuramida.

TABLE IV

copolímero etileno-propileno	100	100
negro de humo HAF	50	50
peróxido de cumilo	2.6	2.6
furfuramida	0.43	-
azufre	-	0.3
resistencia a la tracción, en kg/cm ²	158±9	192±11
alargamiento a la rotura, %	345-400	250-380
módulo de alargamiento a 300%, en kg/cm ²	112±4	140±4
alargamiento residual (200%), %	11	7
resistencia al desgarrar, en kg/cm	44±1	42±1



288958

Temperatura de vulcanización: 165°C
 Tiempo de vulcanización 30 minutos.

EJEMPLO 5.

Se añade a un copolímero de etileno-propileno, peróxido de cumilo y alcohol furfurílico. La mezcla se efectua a temperatura ambiente en un rodillo mezclador.

En la Tabla V se ilustra las composiciones de las mezclas y las características mecánicas del vulcanizado en comparación con una mezcla análoga, pero que contiene azufre en vez de alcohol furfurílico.

T A B L A V

Copolímero de etileno-propileno	100	100
peróxido de cumilo	2.6	2.6
alcohol furfurílico	0.94	-
azufre	-	0.3
resistencia a la tracción, en kg/cm ²	15.3	14
alargamiento a la rotura, %	420-460	340-370
módulo de alargamiento a 300%, en kg/cm ²	10.4	12
alargamiento residual, %	6	9
resistencia al desgarre	15	7
grado de engrosamiento en CCl ₄ , %	7.55-7.40	6.35-6.38
solubilidad en CCl ₄ , %	10.8-10.5	7.8-8.1



8958

Temperatura de vulcanización: 165° C
Tiempo de vulcanización: 30 minutos.

EJEMPLO 6.

5. Se carga un copolímero de etileno-propileno con negro de humo de horno y se vulcaniza luego con los mismos ingredientes del Ejemplo 5.

10. En la Tabla VI se ilustran las composiciones de las mezclas y las características mecánicas del vulcanizado en comparación con una mezcla similar, pero que contiene azufre en vez de alcohol furfurílico.

TABLA VI

Copolímero de etileno-propileno	100	100
negro de humo HAF	50	50
peróxido de cumilo	2.6	2.6
alcohol furfurílico	0.94	-
azufre	-	0.3
resistencia a la tracción, en kg/cm ²	126±1	192±11
alargamiento a la rotura, %	440-470	250-380
módulo de alargamiento a 300%, en kg/cm ²	65±2	140±4
alargamiento residual (200%), %	14	7
resistencia al desgarre, en kg/cm	43±2	42±1



288958

Temperatura de vulcanización: 165° C
 Tiempo de vulcanización: 30 minutos.

E J E M P L O 7.

5. Se añade a un polímero de etileno-propileno, peróxido de cumilo y furilo. La mezcla se lleva a cabo en un rodillo mezclador a temperatura ambiente.

10. En la tabla VII se ilustran las composiciones de las mezclas y las características del vulcanizado en comparación con una mezcla análoga, pero que contiene azufre en vez de furilo.

TABLA VII

Copolímero de etileno-propileno	100	100
peróxido de cumilo	2.6	2.6
furilo	-	0.91
azufre	0.3	-
resistencia a la tracción, en kg/cm ²	14	12
alargamiento a la rotura, %	340-370	310-350
módulo de alargamiento a 300%, en kg/cm ²	12	10
alargamiento residual (100%)	9	6
resistencia al desgarre, en kg/cm ²	7	8
grado de engrosamiento en CCl ₄	6.36	6.34
solubilidad en CCl ₄	7.95	12

11



288958

Temperatura de vulcanización:

165^o C

Tiempo de vulcanización:

30 minutos

EJEMPLO 8.

5. Se carga un copolímero de etileno-propileno con negro de humo de horno y luego se vulcaniza con los ingredientes del ejemplo 7.

10. En la Tabla VIII se ilustran las composiciones de las mezclas y las características mecánicas del vulcanizado en comparación con una mezcla análoga, pero que contiene azufre en vez de furilo.

TABLA VIII

15.	Copolímero de etileno-propileno	100	100
	negro de humo HAF	50	50
	peróxido de cumilo	2,6	2,6
	furilo	-	0,91
	azufre	0,3	-
20.	resistencia a la tracción, en kg/cm ²	192 _± 11	170 _± 6
	alargamiento a la rotura, %	350-380	485-490
	módulo de alargamiento a 300%, en kg/cm ²	140 _± 4	83 _± 5
	alargamiento residual (100%)	7	13
25.	resistencia al desgarre, en kg/cm	42 _± 1	63 _± 3



288958

Temperatura de vulcanización:

165°C

Tiempo de vulcanización:

30 minutos.

EJEMPLO 9

En la tabla siguiente se ilustran los resultados obtenidos con otros agentes aceptores de radical, ya de si conocidos en la literatura, en comparación con los resultados obtenidos con el furfural según el presente invento.

TABLA IX

Copolímero de etileno-propileno	100	100	100	100	100	100
peróxido de cumilo	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
furfural	0.92	-	-	-	-	-
dibenzo GMF (dibenzoil-p-quinondioxima)	-	0.34	-	-	-	-
GMF (p-quinondioxima)	-	-	1.3	-	-	-
benzoquinona	-	-	-	1.1	-	-
NN'-p-fenilendimaleimida	-	-	-	-	2.5	-
activador OC (cianurato de trialilo)	-	-	-	-	-	2.4
resistencia a la tracción, en kg/cm ²	14	12	11.3	16.2	5.8	18
alargamiento a la rotura, %	320(370)	150/185	400(430)	470/600	80/145	455/465
módulo de alargamiento a 300%, en kg/cm ²	12	-	8.8	8.5	-	10

288958

11 JUN



alargamiento residual (200%)	R	R	22	14	R	17
alargamiento residual (100%)	5	4	-	-	R	-
resistencia al desgarre, en kg/cm ²	7.1	7.8	8.5	7.7	7.3	8
grado de engrosamiento en CCl ₄ , %	6.31/6.42	4.98/5.09	7.42/7.41	7.52/7.35	6.88/6.81	11.8
estabilidad en CCl ₄ , %	9.8	9.5/10.2	16/16.5	14.8/15.6	12.6/12.3	7.63

Temperatura de vulcanización: 165° C

Tiempo de vulcanización: 30 minutos.

R = rotura

EJEMPLO 10.

5. En la tabla X se ilustran las características mecánicas, el grado de engrosamiento y la solubilidad en CCl₄, en equilibrio a 30° C, de los productos vulcanizados obtenidos por curación de un copolímero de etileno-propileno que tiene una plasticidad Mooney (ML 1+4 a 100° C) de 45, con peróxido de cumilo y diferentes cantidades de furfural.

10. En la serie 1 se ilustra, en sentido comparativo el resultado obtenido empleando la cantidad óptima de azufre como agente coadyuvante.

15. En la Tabla XI se ilustran las características mecánicas de los vulcanizados que contienen cantidades diferentes de furfural, reforzadas con 50 partes por ciento de negro de humo del tipo "/High Abrasión Furnace"/.

Asimismo, se ilustra en este caso el ensayo de comparación con empleo de azufre en concepto de agente coadyuvante.

T A B L A

288958

Copolimero de etileno-propileno	100	100	100	100	100	100	100	100
peróxido de cumilo	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
azufre	0.3	-	-	-	-	-	-	-
furfural	-	0.46	-	-	-	-	-	-
furfural	-	-	0.92	-	-	-	-	-
furfural	-	-	-	1.38	-	-	-	-
furfural	-	-	-	-	-	-	1.84	-
furfural	-	-	-	-	-	-	-	2.76
resistencia a la tracción, en kg/cm ²	13.1	13.1	12.3	13.1	14.1	12.7	14.1	12.7
alargamiento a la rotura, %	340/370	330/390	220/290	280/300	265/310	245/310	265/310	245/310
módulo de alargamiento al 100%, en kg/cm ²	-	-	7	6.6	6.8	6.8	6.8	6.8
módulo de alargamiento a 300%, en kg/cm ²	11.6	10.7	-	14	15	13.7	15	13.7
deformación permanente (100%)	6.2	8	6	6	6	rotura	6	rotura
Grado de engrosamiento en CCl ₄	6.45/6.44	7.10/7.24	6.12/6.18	5.86/5.62	5.95/5.88	5.80/5.80	5.95/5.88	5.80/5.80
solubilidad en CCl ₄	10.9/10.6	9.22/9.32	9.84/9.60	9.32/8.95	8.25/8.47	9.10/9.05	8.25/8.47	9.10/9.05

temperatura de vulcanización: 165°C

tiempo de vulcanización: 30 minutos.



288958

XI

TABLA

Copolímero de etileno-propileno negro de humo HAF peróxido de cumilo azufre furfural furfural furfural furfural	100	100	100	100	100	100
	50	50	50	50	50	50
	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
	0.3	-	-	-	-	-
	-	0.46	-	-	-	-
-	-	0.92	-	-	-	-
-	-	-	1.38	-	-	1.84
resistencia a la tracción, en kg/cm ² alargamiento a la rotura, % módulo de alargamiento a 30%, en kg/cm ² deformación permanente (200%) resistencia al desgarro, en kg/cm	192±11	181±10	170±6	153±4	138±7	470/500
	350/380	350/450	400(410)	385/420	78±2	11
	1.40±4	89±2	109±3	90±5	11	11
	7	11	11.5	10.5	11	46
	42±1	37	44±4	35±1		

165 °C

Temperatura de vulcanización:

20 minutos

Tiempo de vulcanización:



11

288958

EJEMPLO 11.

5. Se mezclan, en un rodillo mezclador, 100 partes de un copolímero de etileno-propileno (50:50 en moles, Mooney ML (1+4) a 100°C = 35) con 50 partes de negro de humo HAF, 6,75 partes de peróxido de dicumilo al 40% y 0,6 partes de furfuraldazina.

Se vulcaniza la mezcla a 165°C durante 40 minutos.

10. Se obtiene así una muestra vulcanizada con las características siguientes:

resistencia a la tracción	181 kg/cm ²
alargamiento a la rotura	400 %
módulo a 300%	425 kg/cm ²
deformación permanente (200%)	10 %

15. El olor de diferentes láminas vulcanizadas obtenidas según se indica precedentemente, presenta una intensidad decididamente inferior y es de una calidad notablemente más agradable que la respectiva intensidad y calidad de olor de las láminas obtenidas de mezclas similares a las descritas anteriormente, en las cuales, sin embargo, ha sido substituído el azufre por la azina.

20.

EJEMPLOS 12-15.

25. Operando según se describe en el ejemplo precedente, se mezclan 100 partes de un copolímero de etileno-propileno (que contiene 50-50% en moles y que tiene una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C = 35) con 50 partes de negro de humo HAF, 4,5 partes de alfa, alfa' (bis-tercibutil-



288958

-peroxi)-diisopropil-benceno al 40% y cantidad variables de furfuraldazina.

Las propiedades de los vulcanizados obtenidos, como función del contenido de azina, se ilustran en la tabla siguiente:

5.

<u>E J E M P L O S</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>
partes de azina de furfural	0,3	0,45	0,6	0,75
resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	175	174	194	183
alargamiento a la rotura (%)	400	360	400	400
módulo a 300%, (en kg/cm ²)	112	132	130	124
deformación permanente (200%) %	12	9	10	12,5

10.

Todos los precedentes vulcanizados poseen un olor débil y no ofensivo, de intensidad y calidad ciertamente aceptables, si se compara con el olor de los vulcanizados obtenibles de las mismas mezclas en las que, sin embargo, ha substituído el azufre por furfuraldazina.

15.

E J E M P L O S 16-20.

20.

Se mezclan, en un rodillo mezclador, 100 partes de un copolímero de etileno-propileno (50:50 en moles) con 50 partes de negro de humo HAF, 4,5 partes de alfa, alfa'-bis(tercibutilperoxi)-diisopropil-benceno al 40% y cantidades variables de bis-furfurilidenacetona.

25.

Las propiedades de los vulcanizados obtenidos se ilustran en la Tabla XII como función de la proporción diferente de co-agente (condiciones de vulcanización: 165°C, 40 minutos).



TABLA XIII

288958

Ejemplos	16	17	18	19	20
partes de azufre	-	-	-	-	0,32
partes de bis-furfuril- denacetona	0,3	0,45	0,6	0,75	
resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	175	171	173	175	200
alargamiento a la rotura (%)	400	340	320	320	400
módulo a 300%	120	149	154	158	133
módulo a 200%	54	66	75	73	-

EJEMPLOS 21-22.

Operando en las mismas condiciones de los ejemplos 16-20, se añaden a la misma mezcla de vulcanización cantidades variables de beta-(alfa-furil)-acroleína, en lugar de bis-furfurilidenacetona.

Después de la vulcanización (160°C, 40 minutos) se miden los datos siguientes:

partes de beta-(alfa-furil)acroleína	0,45	0,6
resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	165	178
alargamiento a la rotura (%)	360	400
módulo a 300%	128	116
módulo a 200%	58	47



238958

EJEMPLOS 23-26.

Operando según se describe en los ejemplos 16-20 se mezclan 100 partes de copolímero de etileno-propileno con 50 partes de negro de humo HAF, 4,6 partes de

- 5. alfa, alfa'-bis(tercibutil-peroxi)disopropilbenceno y cantidades variables de 1,9-bis(alfa-furil)5-oxononatetraeno (1,2,6,8) (IV), en lugar de bis-furfurilidenacetona.

Los resultados de la vulcanización (160°C, 40 minutos) se ilustran en la Tabla XIII.

10.

TABLA XIII.

15.

20.

Ejemplos	23	24	25	26
parte de IV	0,3	0,6	0,75	0,9
resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	159	175	180	180
alargamiento a la rotura (%)	380	340	320	340
módulo a 300%	120	146	156	146
módulo a 200%	60	74	76	73

14 JUN



288958

EJEMPLOS 27-28

Se utiliza la misma mezcla y se opera en las mismas condiciones de los ejemplos 16-20, empleándose como coagente la furfurilidenacetona (VP 22), en lugar de bis-furfurilidenacetona

5.

Ejemplos	27	28
partes de VP22	0,45	0,6
resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	175	190
10. alargamiento a la rotura (%)	360	380
módulo a 300%	142	139
módulo a 200%	70	66

EJEMPLO 29.

Se utiliza la misma mezcla y se opera en las mismas condiciones de los ejemplos 16-20, empleándose como coagente el 1(alfa-furil)5-oxo-dieno-1,3 (VP 21), en lugar de bis-furfurilidenacetona.

Los resultados obtenidos en la vulcanización se exponen a continuación:

20. VP 21	0,75 partes
resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	182
alargamiento a la rotura (%)	360
módulo a 300%	143
módulo a 200%	67

11



288958

E J E M P L O 30.

Se utiliza la misma mezcla y se opera en las mismas condiciones de los ejemplos 16-20, empleándose como coagente del peróxido el producto de condensación de la beta(alfa-furil)-acroleina y ciclopentanona (VP 18), en lugar de bis-furfurilidenacetona.

Los resultados en la vulcanización se exponen a continuación:

10.	VP 18	0,3 partes	0,45 partes
	resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	164	170
	alargamiento a la rotura (%)	340	320
	módulo a 300%	131	147
	módulo a 200%	66	69

15.

E J E M P L O 31.

Se utiliza la misma mezcla y se opera en las mismas condiciones de los ejemplos 16-20, empleándose como coagente del peróxido el producto de condensación de la beta(alfa-furil)acroleina y ciclohexanona (VP 19), en lugar de bis-furfurilidenacetona

25.	VP 19	0,3 partes	0,45 partes
	resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	164	170
	alargamiento a la rotura (%)	340	320
	módulo a 300%	131	147
	módulo a 200%	66	69



11

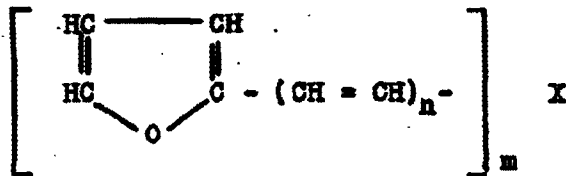
288958

N O T A

5. Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes italianas Nº 11.968/62 del 12 de junio de 1962, Nº prov. 32.301 del 26 de febrero de 1963 y Nº prov. 33.229 del 25 de marzo de 1963, existiendo en todas ellas unidad de invención.

10. 1. Un procedimiento para preparar composiciones vulcanizables, constituidas por un polímero o copolímero olefínico, un iniciador radicalico representado por un peróxido orgánico y, posiblemente, una carga de relleno reforzante, caracterizado porque las composiciones contienen de 0,1 al 10% en peso, calculado con respecto al peso del polímero o del copolímero, de un compuesto furánico que actúa como aceptor de radical libre.

15. 2. Un procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, en el que el compuesto furánico se elige preferentemente del grupo que consta de furfural, alcohol furfurílico, ácido furoico, furfuramida, furile, el producto de condensación de furfural y una hidrazina y un compuesto
20. de la fórmula



25.

288958

11



donde X es un radical orgánico que contiene un grupo electronegativo tal como, por ejemplo -CHO, -COOH, -CONH₂, -CN, -NO₂, -COOCO-, COOR, -CO-, CH₂COCH₂COOR y -CH(COOR)₂; n es 1 o 2, m es el número libre de valencias de X, y R es un radical alquilo o arilo.

5.

3. Un procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto que contiene el núcleo de furano se elige del grupo que consta de furfural, alcohol furfurílico, ácido furoico, furfuramida y furilo.

10.

4. Un procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto que contiene el núcleo de furano tiene en su fórmula estructural un grupo de azina (-C=N-N=C-)

15.



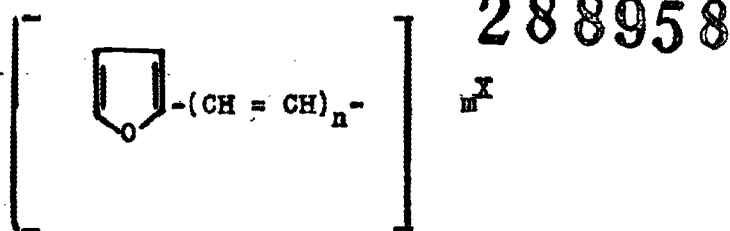
donde R, y R' se eligen del grupo que consta de hidrógeno, radicales de alquilo y de cicloalquilo.

20.

5. Un procedimiento según se ha definido en la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto que contiene el grupo azínico es la azina de furfuraldehído.

25.

6. Un procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto furánico contiene en su molécula enlaces insaturados, conjugados por lo menos parcialmente con el núcleo de furano, y se representa por la fórmula



5. donde X es un radical orgánico que contiene un grupo electronegativo, n es 1 o 2 y m es el número de valencia libre de X.

7. Un procedimiento según se ha definido en la reivindicación 6, caracterizado porque X es un radical orgánico elegido en el grupo que consiste de -CHO, -COOH, 10. -CONH₂, -CN, -NO₂, -COOCO-, -COOR-, -CO-, -CH₂COCH₂COOR y -CH(COOR)₂, donde R es un radical alquilo o arilo.

8. Un procedimiento según se define en las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado porque el compuesto de 15. furano que contiene enlaces insaturados se elige en el grupo que consta de beta-(alfa-furil)-acroleína, 5-(alfa-furil)pentadienal, (alfa-furil)acrilamida, (alfa-furil)acrilonitrilo, ácido beta-(alfa-furil)-acrílico y los ésteres del mismo, bis-(furfuriliden)acetona, 1-(alfa-furil)5-oxo- 20. -dieno-1,3, 1,9-bis(alfa-furil)-5-oxo-nona-tetraeno-1,3,6,8, alfa-etil-beta-(alfa-furil)acroleína, los ésteres del ácido furfurilidenmalónico, furfurilidenacetona y de los productos de condensación de beta-(alfa-furil)-acroleína con cetonas cíclicas.

9. Un procedimiento según las reivindicaciones 25. precedentes, caracterizado porque la cantidad del compuesto que contiene el núcleo de furano es, de preferencia, entre 0,5 y 5% en peso con respecto al polímero o copolímero olefínico.

288958 11 JUN



10. Un procedimiento según lo definido en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque las composiciones contienen 0,1 a 20% en peso, con respecto al polímero o copolímero olefínico, de peróxido orgánico.

5. 11. Un procedimiento según lo definido en la reivindicación 1, en el que el polímero se elige en el grupo que consta de polietileno, polipropileno y polibuteno.

10. 12. Un procedimiento según lo definido en la reivindicación 1, en el que el copolímero se elige en el grupo que consta de copolímero de etileno-propileno y de etileno-buteno.

15. 13. Un procedimiento según lo definido en la reivindicación 12, en el que los copolímeros tienen un peso molecular superior a 60,000, de preferencia entre 80,000 y 800,000, y un contenido molar de etileno entre 20 y 70%.

20. 14. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque para vulcanizar las composiciones se prepara una mezcla homogénea de un polímero o copolímero olefínico, un peróxido orgánico y un derivado de furano, con o sin cargas de relleno reforzantes, y esta mezcla se calienta a temperatura comprendida entre 130°C y 230°C, de preferencia entre 140°C y 180°C, durante tiempos que varían de 1 a 90 minutos.

25. 15. Un procedimiento para preparar composiciones vulcanizables.

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

30. Madrid, a 11 de junio de 1963.

P. a.

JAIMÉ ISEPN MIRALLE
P.R.