

PATENTE DE INVENCION

=====
Your file: 3584-A.

304633



Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de material tipo caucho resistentes al calor"

Solicitante: THE BENDIX CORPORATION, entidad norteamericana, residente en Fisher Building, Detroit, Michigan, EE.UU. - de A.

Este invento se refiere a la fabricación de compuestos de propiedades análogas a las del caucho, - resistentes a temperaturas elevadas y dotadas de otras características deseables y mejoradas, en comparación con las composiciones conocidas de la técnica anterior.

5.

304633



Estas composiciones, se han obtenido hasta ahora en forma de arandelas e inclusiones para conectores destinados a enchufes eléctricos múltiples, en cuyas aplicaciones han de someterse a condiciones severas, dado que las piezas elastómeras se someten a compresión, a temperaturas muy elevadas y muy bajas, a esfuerzos eléctricos y a la vibración en condiciones atmosféricas diferentes.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Un compuesto, contenía, como componentes, un copolímero de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno, un óxido de magnesio calcinado, finamente dividido, negro de humo, carbonato de calcio como carga, y un acelerador tal como carbonato de hexametilenodiamina. - Algunas veces se añadía hasta el 20 % de sílice a la composición, sobre la base del peso del copolímero. Se añadieron otros ingredientes, prácticamente para el cambio de características del producto. Las piezas obtenidas, se sometieron a ensayos normales que incluían el envejecimiento o curado por calor, la estabilización por compresión, la resistencia dieléctrica y la resistividad como aislantes. Estos ensayos se realizaron en condiciones normales sobre piezas de tamaño y forma corrientes, comúnmente en las que se habían obtenido por moldeado mediante inyección en un sistema rigurosamente controlado.

Las mejores piezas de la técnica anterior tenían una resistencia a la temperatura de unas 70 horas a 232°C. En el ensayo de la estabilización por compresión, se colocaba un bloque del material sometido a una presión suficiente para reducir su altura en un 25%. Luego se curaba durante 70 horas bajo la misma presión a 204°C. Después de soltarlo, y dejando pasar tiempo -



304633

- para la recuperaci3n de la altura, se media su altura y el ensayo se expresaba en t3rminos de la p3rdida de altura despu3s de la recuperaci3n. El ensayo de la t3cnica anterior, acusaba una p3rdida de 68 a 69 %. Las propiedades el3ctricas se median tanto para la resistencia diel3ctrica, que se expresaba en voltios por mil3sima de centimetro a la rotura, siendo esta mil3sima igual a 0,00254 cm. de espesor. Las formas obtenidas mediante las mejores f3rmulas de la t3cnica anterior, se rompian alrededor de 275-280 voltios. La resistencia de aislamiento se media tambi3n y se producian fallos para las mejores piezas de la t3cnica anterior a unos 1×10^{12} megohmios a la temperatura ambiente, a 4000 megohmios a 174°C, y a 300 megohmios a 124°C.
5. Constituye un objeto de este invento el mejorar estas composiciones. Es un objeto especial el mejorar la resistencia a la temperatura de las composiciones citadas. Otro objeto es mejorar la resistencia el3ctrica y las propiedades de aislamiento de dichas composiciones.
10. El moldeo de estas composiciones ha constituido un proceso de presi3n elevada, que implica el moldeo por inyecci3n o moldeo en dos fases por encima de 149°C y a presiones de 50 toneladas.
15. Un objeto de este invento es mejorar las caracteristicas de moldeo de dichas piezas, reducir las presiones necesarias para el moldeo y perfeccionar las caracteristicas de mezcla de tales composiciones, de tal modo que las presiones de moldeo inferiores sean susceptibles de empleo, que el tiempo para el moldeo pueda re-
- 20.
- 25.
- 30.

3 4633



ducirse, y que la potencia consumida durante la mezcla y el moldeo puedan reducirse acusadamente.

Los objetos de este invento se consiguen, - en términos generales, por una mezcla en partidas que incluye como ingredientes esenciales:

		<u>Partes en peso</u>	
	Polímero de hidrocarburo fluorado	90	- 97.5
	Goma de silicona	10	- 2.5
10.	Polímero de hidrocarburo fluorado líquido	12	- 6.0
	Magnesia calcenada extra "Lite"	15	- 25.0
	Carga	7.5	- 25.0
	Negro de humo térmico	1.0	- 3.0
	Aceleradores o agentes de degradación	2.0	- 4.0
15.	Catalizador de silicona	0.22	- 0.11

El polímero de hidrocarburo fluorado, con - preferencia, es un copolímero de fluoruro de vinilideno y extra fluoro propileno. El polímero de hidrocarburo fluorado, ha de contener por encima del 60% en peso, de fluor. De este polímero se utilizan de 90 a 97,5 partes en peso. Se emplea también un polímero de hidrocarburo fluorado líquido, no-reactivo, fluoro elastómero de baja viscosidad, de peso molecular reducido, con una viscosidad brockfield a 110º, de unos 88,000 centipoises, aproximadamente, de 7,500 centipoises a 76,7ºC, y un peso específico de 1,72. El hidrocarburo fluorado líquido preferido, es la forma saturada del copolímero fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno. Una función principal realizada por este material es la de plastificación. Es compatible con los demás ingredientes de la



364633

fòrmula, no desaparece a temperaturas elevadas y facilita el acoplamiento y la mezcla. No disminuye la resistencia de la composiciòn al curado, ni su resistencia química.

5. El óxido de magnesio no es solamente el aceptor de ácido, sino que además actúa como activador durante la vulcanización. El material preferido tiene partículas de un tamaño de 0,05 a 0,15 micrones, un peso específico de 3,49 y un mínimo de 94 % de MgO.
10. En el compuesto para conectores, es ventajoso utilizar una combinación de silicoaluminato sódico, silicato de zirconio y carbonato cálcico, hidratado, como carga, dado que esta combinación proporciona el grado de dureza necesario y las propiedades convenientes. En la composición para arandelas, el carbonato cálcico utilizado solo, proporciona estas propiedades que son deseables; el tipo precipitado, con una densidad de 502,2 a 594,4 Kg/m³, es el preferido. Es ventajoso un peso específico de 2,65 y un tamaño de partículas de 0,03 micrones. El silicato de zirconio ayuda al tratamiento y proporciona mejores características eléctricas en el tipo más duro de conectores; un tipo preferido tiene un peso molecular de 183,1 una concentración de zirconio de 91,5 a 94 %, una densidad relativa de 4,5 y un tamaño máximo de partículas de pocos micrones. Este material proporciona dureza sin rigidez excesiva.
20. El silico-aluminato de sodio proporciona buenas propiedades físicas, curado térmico y resistencia eléctrica; el material preferido tiene un tamaño de partículas de 29 a 30 micrones, una densidad relativa de -
- 25
- 30.



10 5 3 3

2,1 y unos límites de pH de 9,5 a 10,5.

Las composiciones preferidas para arandelas y accesorios de conectores son

	INGREDIENTES	ARANDELAS	ACCESORIOS DE CONECTORES.
5.	Copolímero fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno	90.0	90.0
	Goma reforzada de metil vinil siloxano	10.0	10.0
10.	Hidrocarburo fluorado líquido	12.0	8.0
	Magnesia calcinada extra "Lite"	15.0	20.0
	Carbonato cálcico	10.0	7.5
	Silicocaluminato sódico hidratado	----	10.5
	Silicato de zirconio	----	7.5
15.	Negro térmico	2.0	3.0
	N,N-dicinnamildeno-1,6 hexanodiamina	2.5	3.0
	Peroxido de 2,4-dicloro benzoilo	0.22	0.22

20. Dado que el mismo proceso sirve para todos los productos, bastará un solo ejemplo.

EJEMPLO

25. Con objeto de obtener accesorios para conector, los materiales de las partidas se reunieron de acuerdo con la composición preferida que se indica en la tabla anterior. Estos componentes se mezclaron íntimamente en un mezclador interno, aunque podría mezclarse también en un molino de rodillos, añadiendo los demás componentes al copolímero mientras se somete a tratamiento en los rodillos.

30. La composición después de la mezcla íntima,



se colocò en el depòsito de un molde de dos etapas o fases, a una temperatura de 157°C. La temperatura se conservò entre 157 y 190°C durante el moldeo. La presión empleada fue de 25 toneladas. El tiempo de moldeo variò entre 7 y 8 minutos desde el principio de la inyección hasta el llenado completo del molde. La pieza moldeada permaneciò en el molde durante 7 minutos después de la terminación. Se separò del molde todavía caliente y se trasladò a un horno en el que se curò mediante calor seco durante 1 hora a 250°, durante la segunda hora a 300°, y así por incrementos horarios de tiempo a aumentos de temperatura de 50° hasta alcanzar los 450°, en los que se curò durante 16 horas retirándose a continuación y enfriándose.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Para proporcionar una base de comparación, el mejor proceso de la técnica anterior, se sometió a idéntica mezcla, y a un moldeo y curado iguales una composición que contenía 100 partes en peso del mismo copolímero, 12 partes en peso del mismo óxido de magnesio, 20 partes en peso de sílice finamente dividida, 6 partes en peso de negro de humo y 1,5 partes en peso de carbamato de hexametileno-diamina. Esta composición especial, representa alrededor de la mejor de la técnica anterior y resistió 70 horas de caldeo a 232°C, antes del fallo. Acusó una pérdida del 68 % en el ensayo de estabilización por compresión; - su resistencia dieléctrica era de 276 voltios por milésima de pulgada. Su resistencia aislante, a la temperatura ambiente, era de 150,000 megohmios.

El accesorio para conectores del nuevo tipo, resistió 70 horas a 260°C, acusó solamente el 62 % de pérdida en el ensayo de estabilización por compresión, tenía



una resistencia dieléctrica de 440 voltios por milésima de pulgada, una resistencia infinita de aislamiento a la temperatura ambiente, de 6,500 megohmios a 174°C. A esta última temperatura las composiciones de la técnica anterior tenían una resistencia de 4000 megohmios solamente.

5.

Las composiciones para arandelas tienen un propósito distinto y no precisan resistencia eléctrica comparable, pero tienen una resistencia a la temperatura y a la estabilización por compresión, todavía mejor, resistiendo 70 horas a 600°C y una pérdida de solamente 56 a 57 % en el ensayo de estabilización por compresión.

10.

Las ventajas derivadas no son solamente las de mejora de la naturaleza, incluyen también una mejora en la capacidad básica para mezclar polímeros de hidrocarburo fluorado con silicona, que anteriormente constituía un asunto difícil en general.

15.

La mezcla fluye mejor y se introduce más rápidamente en el molde. En el ejemplo dado se precisaron de 7 a 8 minutos para la nueva composición, y 15 minutos para la anterior. Esto duplica la capacidad de empleo del equipo. La precisión necesaria para moldear la composición del tipo antiguo, era de 50 toneladas, mientras que la utilizada para la composición de acuerdo con este invento era de 25 toneladas solamente.

20.

Los ensayos se han realizado con distintas arandelas y accesorios para conector, con mejoras que en todos los casos son comparables con las antes indicadas.

25.

Las ventajas de este invento comparadas con la composición mejor conocida de la técnica anterior, pueden resumirse indicando que los nuevos objetos tienen re-

30.

304833



- sistencias a la temperaturas más elevadas, mejores propiedades eléctricas para composiciones comparables, mejor resistencia dieléctrica y mejor resistencia de aislamiento tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas. Las características de mezclado y moldeo, se mejoran, proporcionando mejor fluencia, mejor llenado, presión inferior, tiempo de moldeo más reducido y dificultades de mezcla inferiores. Las nuevas piezas tienen una resistencia química por lo menos igual, una mejor resistencia al envejecimiento o curado, y una dureza por lo menos igual. Al mezclarse en un molino de rodillos, en ingredientes acusan una compatibilidad mejor, y permiten una mayor flexibilidad en la manipulación.
- 5.
- 10.

- Las gomas de silicona pueden ser del tipo corriente o reforzadas, por ejemplo, metil-vinil silicona, fluoro-siloxano, el copolímero de dimetil y trifluoropropilmetil siloxano, metil-fenil-siloxano, metil-fenil-vinil siloxano y metil-fenil-vinil polisiloxano. Para la fabricación de arandelas y accesorios de conector, se prefiere el metil-vinil siloxano.
- 15.
- 20.

La magnesia calcinada extra ligera, puede obtenerse en distintas formas y grados, todos los cuales son útiles.

- La carga puede ser de cualquiera de los tipos utilizados en la composición del caucho en general, tal como arcilla, sílica, carbonato cálcico y silicato cálcico. Se prefiere el carbonato cálcico finamente dividido en el material para arandelas, y la combinación de carbonato cálcico y silicato de zirconio y silicoaluminato sódico hidratado, es la preferida en la composición para
- 25.
- 30.



3 4633

accesorios de conector. El negro de humo, se utiliza para proporcionar el color deseado en el producto final, y sirve también como carga.

5. Los aceleradores o agentes de degradación, son de tipos conocidos, por ejemplo la amina, diamina preparada y los tipos diimina. Constituyen ejemplos específicos de agentes preferidos, el carbamato de hexametileno diamina, el carbamato de etileno diamina, y la N,N'-diciclamilideno-1,6-hexanodiamina;. Esta última es la preferida.

10. El catalizador de silicona es cualquiera de los tipos que se utilizan para catalizar la formación de cauchos de silicona, cuyos ejemplos son peroxido de benzoilo, y peroxido de 2,4-dicloro benzoilo, siendo este el preferido.

15. Aunque solo se han descrito un número limitado de modelos de este invento, en la Memoria anterior, se hace constar expresamente que puede introducirse en él distintos cambios sin separarse del espíritu y alcance del mismo, como resulta evidente para los peritos en la materia.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica,

30. ca, con fecha 3 de octubre de 1.963, bajo el número -

304633³



Ser. No. 313.448, acogiendo por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIAL TIPO CAUCHO RESISTENTES AL CALOR"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1^a.- Procedimiento para la obtención de material tipo caucho resistentes al calor, caracterizado por comprender el mezclar íntimamente 90-97.5, partes en peso de un polímero de hidrocarburo fluorado plástico; 12-6, partes en peso de un polímero de hidrocarburo fluorado líquido; 10-2.5, partes en peso de goma de silicona; 15.-25, partes en peso de magnesia; 7.5-25 -
10. partes en peso de carga; 1-3, partes en peso de negro de humo; 2-4, partes en peso de aceleradores; .22.11, partes en peso de catalizador de silicona; el moldear la mezcla a una forma elegida a una temperatura superior a 121º C, en curar en el molde durante menos de 1 hora
15. a una temperatura de 121º C, el retirar la pieza caliente y el calentarla por incrementos sucesivos de tiempo a temperaturas sucesivamente superiores hasta alrededor de 232º C, hasta después de su curado y el enfriarlo.

20. 2^a.- Procedimiento para la obtención de material, tipo caucho, resistentes a temperaturas elevadas, caracterizado por estar constituidos, como componentes esenciales, por un polímero de hidrocarburo fluorado que contenga por lo menos el 60 % de fluor en peso, un polímero de hidrocarburo fluorado líquido de tipo -
25. saturado y goma de silicona, en una relación de hidro-
- 30.

304633



carburos fluorados combinados a goma, de alrededor de 9-12 a 1, junto con catalizadores y cargas en proporción menor con respecto al peso de la goma y los polímeros.

,5.

3ª.- Procedimiento para la obtención de material tipo caucho resistentes al calor, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

OCT. 1964

THE BUNDEL CORPORATION,

A. GOMEZ ACEBO Y MODER