

3 09995



PATENTE DE INVENCION

File No. 2411-2

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la preparación de una composición resistente al ozono".

Solicitante: UNITED STATES RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en 1230 Avenue of the Americas, New York 20, New York, EE.UU. de A.

Esta invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una composición sinérgica resistente al ozono, que comprende (1) caucho natural y/o SBR, (2) caucho copolímero de etileno-propileno y (3) poli(trimetil dihidroqui-

5.

3 09995



nolina).

5. La invención se basa en el inesperado descubrimiento de que una composición que comprenda los tres citados ingredientes posee una notable resistencia al ataque por ozono. La magnitud de tal resistencia es muy superior a cualquiera que pudiese predecirse por los conocidos efectos de los propios ingredientes. Existe una sorprendente cooperación sinérgica entre los ingredientes cuando se agrupan en la presente y nueva combinación.

10. La invención considera el mezclado de 100 partes (todas las cantidades aquí expresadas son en peso, salvo indicación en contrario) de caucho natural y/o SBR (es decir caucho natural solo, SBR solo ó una mezcla de los dos en cualquier relación deseada, por ejemplo 5:95, 25:75, 50:50, 75:75, 95:5, etc.), con 5 a 50 partes de caucho copolímero de etileno-propileno y de 0,5 a 5 partes de poli (trimetil dihidroquinolina). Los ingredientes pueden mezclarse de cualquier manera convencional, por ejemplo en un molino de caucho, y la composición puede fabricarse en cualquier forma deseada y de cualquier modo convencional adecuado, tal como por cilindrado, moldeo, etc. Pueden producirse artículos útiles de todas clases con la composición, tales como géneros revestidos para su empleo como palas de calzado.

20. El caucho de etileno-propileno empleado en la invención es preferiblemente del tipo insaturado y vulcanizable con azufre, tal como se produce de modo conocido mediante copolimerización de e-

25.

30.



- tileno y propileno (o para aquella aplicacion 2 cualesquieras monoclefinas alfas o mas) con un dieno copolimerizable por lo menos, ordinariamente un dieno no conjugado, tal como dicitlopentadieno,
5. 1,4-exadieno, 1,5-ciclooctadieno o similares, incluyendo los copolímeros descritos en la patente Británica nº 880.904, de Dunlop Rubber Company, 25 de octubre de 1961, patentes estadounidenses números 2.933.480, de Gresham y Hunt, 19 de abril de
10. 1960, y 3.000.866, de Tarney, 19 de septiembre de 1961, y patentes belgas números 623.698 y 623.741, de Montecatini, 14 de febrero de 1963, cuyas descripciones se incorporan aquí a efectos de referencia. El componente diénico hace al resultante terpolímero insaturado y vulcanizable con los habituales sistemas vulcanizadores para cauchos insaturados, incluyendo los basados en azufre y aceleradores de vulcanización con azufre. Menos preferidos son los cauchos de etileno-propileno saturados que requieren una cura con peróxidos. Dienos preferidos son el dicitlopentadieno, 1,4-exadieno y 1,5-ciclooctadieno.
- 15.
- 20.

- La poli(trimetil dihidroquinolina) - empleada en la presente composición sinérgica es un material conocido, preparado por ejemplo por polimerización de 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina tal como se describe en el ejemplo de elaboración de la patente estadounidense número 2.718.517, de Harris, 20 de septiembre de 1955.
- 25.

30. La composición de la invención puede



309995

incluir además cualesquiera ingredientes convencionales y deseados de composición, adecuados para su empleo con los cauchos descritos, especialmente ingredientes vulcanizadores, sobre todo azufre e curativos de azufre equivalentes, aceleradores y similares, así como rellenos, pigmentos, plastificadores, auxiliares de elaboración, etc.

5.

EJEMPLO

Se prepara el siguiente material:

| <u>Ingredientes</u> | <u>Partes</u> |
|--|---------------|
| Caucho natural (láminas ahumadas nº 1) | 80,68 |
| EPRD | 10,20 |
| SBR 1018 | 9,12 |
| Resina Agerite D | 4,00 |
| Negro de horno semi-reforzador | 9,12 |
| Blanco (carbonato cálcico natural) | 37,57 |
| Oxido de cinc | 3,47 |
| Cera | 0,50 |
| Diamina N-fenil N;-cicloexil-para-fenilénica | 0,41 |
| Anhídrido ftálico | 0,16 |
| Disulfuro de 2-benzotiazilo | 0,69 |
| Fosfito tri(nonil fenílico) | 0,09 |
| Parafina clorada | 0,21 |
| Azufre | 1,69 |

10. En el anterior material, el EPRD es un terpolímero de caucho sin saturar de un 41% de etileno, 55% de propileno y 4% de 1,4-exadieno. La resina Agerite D es poli(trimetil dihidroquinolina).

15. Los cauchos, la resina Agerite D y el negro de carbón, en ese orden, pueden mezclarse conjuntamente en una mezcladora Bambury durante 5 minutos a escasa velocidad. Los restantes ingredientes pueden mezclarse luego con la excepción del azufre. La carga puede descargarse del mezclador y enfriarse. La carga fría puede devolverse luego al mezclador, añadirse azufre y mezclarse a bajas velocidades

20.



para producir la mezcla final. El material puede cilindrarse, por ejemplo a una temperatura de 98,9°C a 1.289,8°C en género y emplearse para producir palas de botas. El material puede vulcanizarse bajo condiciones convencionales, por ejemplo durante 2,5 horas a 132,3°C. Resultará evidente para los expertos en la materia la posibilidad de introducir muchas variaciones en el ejemplo anterior.

5. A fin de demostrar el sinergismo obtenido mediante el empleo de la invención, se prepararon 4 materiales diferentes como sigue:

1. Similar al ejemplo, pero conteniendo 2 partes de resina Agerite D y ningún EPRD.
2. Similar al ejemplo, pero sin contener EPRD (contiene 4 partes de resina Agerite D)
3. Similar al ejemplo, pero sin contener resina Agerite D (contiene 10 partes de EPRD).
4. Similar al ejemplo (4 partes de resina Agerite D y 10 partes de EPRD).

10. Los cuatro materiales, en estado curado, se sometieron a un ensayo de resistencia al ozono especialmente severo mediante exposición en un ozonómetro a 50 partes por millón de ozono a 37,8°C, con los siguientes resultados:

| <u>Material</u> | <u>Condición</u> | <u>grado de agrietamiento</u> |
|-----------------|--|-------------------------------|
| 1 | Falla después de 2 horas y 40 minutos de exposición. | 1-100* |
| 2 | Falla después de 2 horas y 40 minutos de exposición. | 1-80 |
| 3 | Falla después de 2 horas y 40 minutos de exposición. | 1-20 |
| 4 | Ninguna grieta después de 100 horas | |

*La primera cifra es el número de grietas



y la segunda es el porcentaje de la superficie a través de la cual se extiende la grieta.

5. Se verá que la combinación de EPRD y resina Agerite D (material 4 de la invención) produce en la mezcla de caucho natural/SBR un resultado no obtenible mediante adición de EPRD ó resina Agerite D por sí solos a la mezcla de caucho natural/SBR. La invención muestra también unos excelentes resultados en ensayos sobre agrietamiento en
10. exteriores.

N O T A

15. 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
20. America, con fecha 2 de marzo de 1.964, bajo el número 348.826, acogiéndose 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
25. PREPARACION DE UNA COMPOSICION RESISTENTE AL OZONO"; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª.- Procedimiento para la preparación de una composición resistente al ozono", caracterizado porque 100 partes de caucho natural, caucho SBR y mezclas de ellos se mezcla con 5 a 50 partes de cau-



cho de etileno-propileno, ó de 5 a 50 partes de cau-
cho de terpolímero de etileno-propileno dieno con
0,5 a 5 partes de poli(trimetil dihidroquinolina).

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindi-
cación 1, caracterizado porque la vulcanización se
efectua con azufre.

10. 3ª.- Procedimiento para la preparación
de una composición resistente al ozono", tal y como
queda sustancialmente descrito en la presente Memo-
ria.

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

Madrid, 2 MAR. 1965

UNITED STATES RUBBER COMPANY,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO