



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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR VULCANIZADOS DOTADOS DE
ALTAS PROPIEDADES MECANICAS", a favor de la firma italiana
MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E
CHIMICA, domiciliada en Milan (Italia), Largo Guido
Donegani 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a composiciones vulcanizables
que comprenden un polímero elastomérico, una carga de refuerzo,
un generador de radicales libres, constituido por un peróxido
orgánico tomado de una clase de peróxidos que tienen carac-
5. terísticas particulares, y un aceptor de radicales libres;
se refiere también al procedimiento para vulcanizar dichas
composiciones y a los artículos vulcanizados que de ellas
se obtienen.



316660

El uso de percompuestos orgánicos junto con aceptores particulares de radicales libres como agentes de reticulación transversal para los polímeros y copolímeros olefínicos de etileno y alfa-olefinas es ya conocido; más particularmente, se ha descrito ya el uso de monoperóxidos, tales como el

5. peróxido de dicumilo y el peróxido de tercibutilcumilo, y de diperóxidos, tales como el 2,5-dimetil-2,5-di(tercibutilperoxi)-hexano, el alfa,alfa'-bis(tercibutilperoxi)-diisopropilbenceno, la 2,5-dimetil-2,5-di(tercibutilperoxi)-hexina-3,

10. etc.

Estos percompuestos tienen coeficientes de descomposición relativamente bajos, que dan por resultado tiempos de vulcanización notablemente superiores a los utilizados para los elastómeros insaturados conocidos tradicionalmente,

15. vulcanizados con azufre y aceleradores, cuando se desean propiedades físicas óptimas.

No era posible obtener un mayor coeficiente de vulcanización de los elastómeros cargados con negro de humo, con estos peróxidos de alquilo o arilalquilo, a menos que se aumentara la temperatura de vulcanización.

20.

Se conocen también peróxidos que tienen menor período de semidescomposición y por lo tanto mayor coeficiente de vulcanización que los que se han descrito antes; están representados, por ejemplo, por algunos peróxidos de diarilo y



316660

perésteres de alquilo terciario, como por ejemplo el peróxido de dibenzoilo y el perbenzoato de butilo terciario.

5. Estos peróxidos, sin embargo, tienen el inconveniente de que son sensibles a las cargas de refuerzo a base de negro de humo, que reducen notablemente o anulan su actividad vulcanizadora, y tienen un uso práctico muy limitado en la vulcanización peroxídica de las sustancias elastoméricas naturales o sintéticas.

10. En una solicitud de patente anterior por parte de la peticionaria, se describían peróxidos de un nuevo tipo, a saber, peracetales y peracetales, caracterizados por un gran coeficiente de descomposición, acompañado por escasa sensibilidad a la influencia negativa de las cargas de refuerzo, más particularmente de las cargas a base de negro de humo; estos peróxidos, sin embargo, imparten a los vulcanizados mejor
15. resistencia al envejecimiento.

20. Un objeto del invento que aquí se expone es una composición vulcanizable a base de elastómeros saturados o insaturados, que contiene en esencia una carga de refuerzo y un peróxido orgánico y la cual no manifiesta las limitaciones y los inconvenientes de los agentes peroxídicos anteriores.

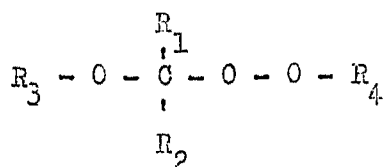
25. Las composiciones vulcanizables de acuerdo con este invento se caracterizan en que, además de un polímero elastomérico elegido en el grupo que comprende los copolímeros amorfos y saturados de etileno con una alfa-olefina y los terpolímeros de insaturación baja de etileno con una alfa-

- 4 - 316660



-olefina y un polieno, cíclico o acíclico, con enlaces dobles no conjugados, y de las cargas de refuerzo, contienen también un aceptor de radicales libres y, como generador de radicales libres, un éter peroxídico de la fórmula general

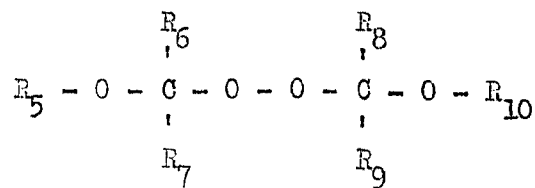
5.



10.

o bien

15.



20.

donde R_1 es hidrógeno o un grupo alquílico o cicloalquílico con 10 átomos de carbono a lo sumo, posiblemente substituido



316667

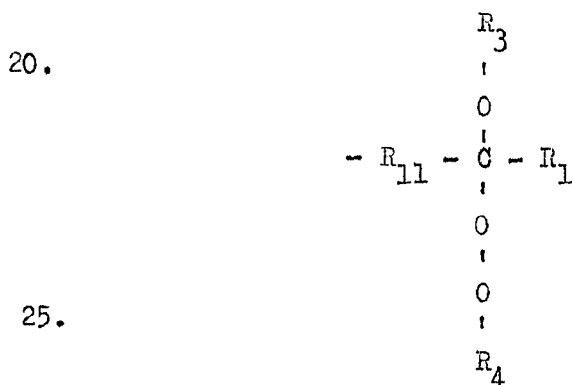
por halógenos, o un grupo arílico, posiblemente substituido por alquilo o halógeno, que contiene 10 átomos de carbono a lo sumo,

5. R_2 es un grupo alquílico o cicloalquílico que contiene 10 átomos de carbono a lo sumo, posiblemente substituido por halógenos, o un grupo arílico, posiblemente substituido por alquilo o halógeno, que contiene 10 átomos de carbono a lo sumo, al paso que R_1 y R_2 , junto con el átomo central de carbono, pueden formar también un anillo cicloalifático,

10. R_3 es un grupo alquílico, cicloalquílico, arílico o arilalquílico con 10 átomos de carbono a lo sumo, posiblemente substituido por alquilo o halógeno,

15. R_4 es un grupo alquílico o arilalquílico terciario, posiblemente substituido por alquilo o halógeno y que contiene 10 átomos de carbono a lo sumo, y

R_2 y R_4 pueden estar también representados, no simultáneamente, por R_2 igual a un grupo de la fórmula general

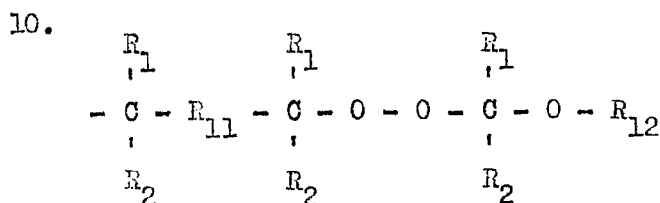


316660



donde R_{11} es un grupo alquilénico, cicloalquilénico, alqueni-
lénico, alquinilénico o arilénico, posiblemente substituido
por alquilo o halógeno, que contiene a lo sumo 10 átomos de
carbono, mientras R_1 , R_3 y R_4 tienen el significado expuesto
antes,

5. y por R_4 , respectivamente, como grupo de la fórmula general



15.

donde R_1 , R_2 y R_{11} tienen el mismo significado expuesto antes
y R_{12} es igual a R_4 según se ha definido antes,

R_6 y R_8 se toman del grupo que comprende hidrógeno,
radicales alquílicos o cicloalquílicos con 10 átomos de carbo-
no a lo sumo, posiblemente substituidos por halógenos, o radi-
cales arílicos, posiblemente substituidos por alquilo o haló-
geno, que contienen 10 átomos de carbono a lo sumo.

20.

R_7 y R_9 son grupos alquílicos o cicloalquílicos con
10 átomos de carbono a lo sumo, posiblemente substituidos

25.

por halógenos, o grupos arílicos, posiblemente substituidos



316660

por alquilo o halógeno.

R_5 y R_{10} son grupos alquílicos, cicloalquílicos, arílicos o arilalquílicos con 10 átomos de carbono a lo sumo, posiblemente substituidos por halógeno o alquilo, y por 'últi-

5. mo,

R_6 y R_7 y/o R_8 y R_9 pueden formar un anillo cicloalifático con el átomo de carbono a que están enlazados.

Un objeto de este invento consiste, por lo tanto, en las nuevas composiciones vulcanizables que comprenden copolí-
10. meros amorfos y saturados de etileno con propileno o buteno-1, o los terpolímeros de insaturación baja de etileno con una alfa-olefina, un dieno cíclico o acíclico no conjugado y los éteres peroxídicos antes mencionados, y posiblemente agentes
15. coadyuvantes, cargas de refuerzo, antioxidantes y otros aditivos que suelen utilizarse en la técnica.

Otro objeto de este invento consiste en los artículos vulcanizados que se obtienen calentando dichas composiciones a temperatura superior a la temperatura de descomposición de los éteres peroxídicos contenidos en ellas, por tiempo sufi-
20. ciente para causar la reticulación transversal.

A la clase más general de los éteres peroxídicos antes mencionados pertenecen, por ejemplo, los peróxidos siguientes:

- 1-metoxi-1-tercibutil-peroxi-etano
- 1-etoxi-1-tercibutilperoxietano
- 25. - 1-isopropoxi-1-tercibutil-peroxi-etano

316660



- 1-metoxi-1-(cumilperoxi)-etano
- 1-etoxi-1-(cumilperoxi)-etano
- 1-isopropoxi-1-(cumilperoxi)-etano
- 2-metoxi-2-tercibutilperoxi-propano
- 5. - 2-etoxi-2-tercibutilperoxi-propano
- 2-isopropoxi-2-tercibutilperoxi-propano
- 2-isobutoxi-2-tercibutilperoxi-propano
- 2-etoxi-2-tercibutilperoxi-propano
- 2-metoxi-2-(cumilperoxi)-propano
- 10. - 2-etoxi-2-(cumilperoxi)-propano
- alfa-metoxi-alfa-tercibutilperoxi-etilbenceno
- alfa-etoxi-alfa-tercibutilperoxi-etilbenceno
- alfa-isopropoxi-alfa-tercibutilperoxi-etilbenceno
- alfa-metoxi-alfa-(cumilperoxi)-etilbenceno
- 15. - alfa-etoxi-alfa-(cumilperoxi)-etilbenceno
- alfa,alfa'-dimetoxi-alfa,alfa'-di(tercibutilperoxi)-p-
-dietilbenceno
- alfa,alfa'-dimetoxi-alfa,alfa'-di(tercibutilperoxi)-
-m-dietilbenceno
- 20. - alfa,alfa'-dietoxi-alfa,alfa'-di(tercibutilperoxi)-p-
-dietilbenceno
- alfa,alfa'-dietoxi-alfa,alfa'-di(tercibutilperoxi)-
-m-dietilbenceno
- alfa,alfa'-dimetoxi-alfa,alfa'-di(cumilperoxi)-p-
- 25. -dietilbenceno



316660

- alfa, alfa'-dietoxi-alfa, alfa'-di(cumilperoxi)-p-dietilbenceno
- peróxido de 2, 2'-dimetoxi-diisopropilo
- peróxido de 1, 1'-dimetoxi-1, 1'-difenil-dietilo
- 5. - peróxido de 1, 1'-dietoxi-1, 1'-difenil-dietilo
- 2, 5-di(di(2, 2'-dimetoxi)-isopropilperoxi)-2, 5-dimetil-hexina-3
- peróxido de 2, 2'-dietoxi-diisopropilo
- alfa-tercibutilperoxicromano
- 10. - 1, 4-endoperoxi-1, 4-dimetoxiciclohexano
- peróxido de 1, 4-diisopropilbencen-alfa, alfa'-bis(2-etoxi-isopropilo)
- peróxido de 1, 3-diisopropilbencen-alfa, alfa'-bis(2-etoxi-isopropilo)
- 15. - 1-tercibutoxi-1-(alfa, alfa'-dimetil)-bencilperoxietano
- 1-tercibutoxi-1-tercibutilperoxietano
- 2-tercibutoxi-2-tercibutil-peroxipropano
- 1-fenil-1-(alfa, alfa'-dimetil)-bencil-peroxi-1-tercibutoxietano
- 20. - 1-fenil-1-tercibutilperoxi-1-tercibutoxi-etano
- alfa, alfa'-di(1-tercibutoxietilperoxi)-1, 4-diisopropilbenceno
- peróxido de di-(2, 2'-di-tercibutoxi)-isopropilo
- 1, 4-bis-(alfa-tercibutoxi-alfa'-tercibutilperoxi)-diethylbenceno.

316660



Las ventajas que ofrecen los mencionados éteres peroxídicos en la vulcanización de los polímeros o copolímeros olefínicos, y más particularmente de los copolímeros de etileno y alfa-olefinas, residen en el hecho de que permiten una rápida vulcanización, no estorbada por la presencia de negro de humo, y más particularmente en el hecho de que la resistencia al envejecimiento de los copolímeros olefínicos vulcanizados con éteres peroxídicos es superior a la de los vulcanizados que se obtienen con otros tipos de peróxidos y es del mismo orden que la que se obtiene con los peróxidos de arilo y aralquilo.

Los éteres peroxídicos antes descritos pueden prepararse según un nuevo método que se describe en la solicitud de patente copendiente N° 23.317/64, de esta peticionaria, por reacción de un hidroperoxido y un éter de alquilvinilo o de l-alquenilalquilo en presencia de catalizadores sólidos en fase heterogénea, por ejemplo elegidos entre las resinas cambiadoras de cationes, la alúmina, el gel de sílice y el negro de humo.

Sin embargo, se los puede obtener también extendiendo a ellos algunos de los métodos conocidos en la práctica para la preparación de otros compuestos peroxídicos, como por ejemplo:

- 1) adición de hidroperoxidos orgánicos o de peróxido de hidrógeno a éteres de alquilvinilo, por ejemplo en las condiciones descritas en la patente norteamericana



316660

- Nº 2.776.319 y con el uso de los catalizadores ácidos homogéneos tradicionales;
- 2) transperoxidación de un acetal con un hidroperóxido orgánico, según el método general descrito por Rieche y colaboradores (Chem. Ber. 94, 2457 (1961));
 5. 3) reacción entre un éter alfa-substituido y peróxido de hidrógeno o un hidroperóxido de alquilo, según Rieche y colaboradores (Chem. Ber. 90, 1225 (1957));
 - 4) reacción entre un éter saturado y un hidroperóxido,
 10. catalizada por una sal de un metal de transición, según han descrito Kharasch y colaboradores (J. Org. Chem. 24, 72-78 (1959)).

Los peróxidos descritos antes, presentes como agentes

15. vulcanizantes en las composiciones que son objeto de este invento, imparten a los vulcanizados gran resistencia al envejecimiento y características elásticas superiores a las que se obtienen con otros tipos de peróxidos dotados de acción vulcanizante rápida.

20. Las mezclas que contienen éteres peroxídicos pueden colarse, extruirse y calandrarse a las temperaturas que se usan normalmente en la industria del caucho, obteniéndose artículos manufacturados que, a pesar de la gran rapidez de vulcanización, no presentan ampollas ni socarrado.



316660

Las cantidades de dichos éteres peróxídicos contenidas en las composiciones vulcanizables conforme a este invento están comprendidas entre 0,1 y 20 partes en peso, y de preferencia entre 1 y 10 partes en peso, por 100 partes de

5. polímero o copolímero, en presencia de cualquier cantidad de negro de humo comprendida entre los límites de la compatibilidad física del negro de humo con el material polimérico.

- Según una característica general de todos los copolí-
10. meros de etileno/alfa-olefinas vulcanizados con peróxidos, la eficacia de vulcanización y las características de los vulcanizados mejoran también con los peróxidos pertenecientes a esta clase por la presencia en las mezclas de una substancia que actúa como acceptor de radicales libre y de otra
 15. substancia coadyuvante conocida, como por ejemplo azufre, compuestos quinónicos, monómeros de vinilo y divinilo, polímeros que contienen insaturaciones vinílicas, dimalcimidas, furfural y sus derivados, por lo general en concentraciones de 0,01 a 10 partes en peso, y de preferencia de 0,3 a 3 partes en peso, por 100 partes de polímero o copolímero.
 - 20.

- En la vulcanización de los copolímeros olefínicos con los éteres peróxídicos objeto de este invento se ha observado que la adición de un óxido metálico (de preferencia, el óxido de zinc), en adición a las substancias auxiliares indicadas
25. antes, causa otra notable mejora en las propiedades de los vulcanizados. La cantidad de óxido de zinc puede estar

19 AGO.



316660

comprendida entre 0,1 y 20 partes en peso por 100 partes en peso de polímero o copolímero.

- Las mezclas de polímeros o copolímeros que contienen los éteres peroxídicos, posiblemente con cargas de refuerzo,
5. substancias auxiliares, plastificantes y antioxidantes conocidos en la práctica, se preparan con las instalaciones utilizadas corrientemente para la mezcla mecánica en la industria del caucho.

- Los éteres peroxídicos de acuerdo con este invento
10. tienen buena aptitud, como se ha dicho antes, para la vulcanización de copolímeros de etileno con propileno y/o buteno-1, que se caracterizan por tener un contenido de etileno comprendido de preferencia entre 20 y 80% y en peso molecular elegido en la escala comprendida entre 50.000 y 800.000 (lo que co-
 15. rresponde a una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C de 20 a 80) y, de preferencia, entre 80.000 y 500.000.

- Son igualmente aptos para la vulcanización de copolímeros de insaturación baja, más particularmente de terpolímeros de etileno con una alfa-olefina y un tercer monómero
20. elegido entre los polienos cíclicos o acíclicos con enlaces dobles no conjugados, como por ejemplo los terpolímeros de etileno con propileno o buteno-1 y ciclooctadieno-1,5 o dicitropentadieno, caracterizados por la presencia de 0,05 a 1 enlace doble por 100 átomos de carbono, por un contenido de etileno de 20 a 80%, en moles, y por un peso molecular compren-



316660

dido en la misma escala que en el caso de los copolímeros olefínicos saturados.

5. La vulcanización se efectúa en una prensa, en un baño de sal fundida, en un lecho sólido fluidificado o en moldes en autoclave de vapor directo.

Las temperaturas con que se efectúa la vulcanización están comprendidas generalmente entre 110° y 230°C, y de preferencia, entre 140° y 180°C.

10. Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitar su alcance.

EJEMPLO 1.

15. En las pruebas que siguen se utilizó l-tercibutilperoxi-l-tercibutoxi-etano, cuya preparación se describe en la patente norteamericana N° 2.776.319.

Se preparó una mezcla de la composición siguiente:

20.	- copolímero de etileno-propileno (55% en moles de propileno, ML (144) a 100°C = 35)	100 partes en peso
	- negro de humo HAF	50 " " "
	- azufre	0,32 " " "
	- óxido de zinc	3 " " "
25.	- l-tercibutilperoxi-l-tercibutoxi- -etano	5 " " "



316660

Con esta mezcla se efectuaron algunas pruebas de vulcanización en una prensa a la temperatura de 160°C, por tiempos sucesivamente crecientes.

Los vulcanizados presentaron las características si-

5. guientes:

tiempo de vulcanización, en minutos	4	8	10	12	15	18
resistencia a la tracción en kg/cm ²	162	185	182	180	181	181
10. alargamiento en la ro- tura, %	665	480	430	425	440	420
módulo a 300%, en kg/cm ²	50	93	110	112	101	112
deformación perman_ente, %	16.5	10	9	8,5	9	9
dureza ISO	57,5	60.5	62	63	62	62.5

15.

Puede observarse que la vulcanización completa se alcanza al cabo de 10 minutos a la citada temperatura.

EJEMPLO 2.

20. En este caso se usaron como carga de refuerzo diversos tipos de negro de humo.

La composición básica de la mezcla fue la misma que en el ejemplo 1, pero utilizando 50 partes en peso de negro de humo de diversos tipos en lugar del negro de humo HAF. La

25. vulcanización se efectuó en una prensa a 165°C, durante 12 minutos.



316660

	HAF	SRF	ISAF	MP	PEF
Tipo del negro de humo					
resistencia a la tracción, en kg/cm ²	186	109	195	56	153
alargamiento en la ro- tura, %	525	495	575	600	455
5. módulo a 300%, en kg/cm ²	85	63	67	28	90
deformación permanente, %	10	8	8	8,5	7
dureza ISO	62	56	56	51	60,5

EJEMPLO 3.

10. Se preparó una mezcla de la composición siguiente:

- copolímero de etileno-propileno (véase el ejemplo 1)	100 partes en peso		
- caolín calcinado (Whitetex)	100	"	"
15. - copolímero de etileno-acetato de vinilo (Levapren 450 Bayer)	5	"	"
- óxido de zinc	2	"	"
- azufre	0.4	"	"
- 1-tercibutoxi-1-tercibutilpe- roxietano	6,25	"	"

20.

De la mezcla se obtuvo, por vulcanización en una prensa a 165°C, durante 12 minutos, una lámina vulcanizada, en la que se determinaron las características siguientes:



316660

resistencia a la tracción, en kg/cm ²	46
alargamiento en la rotura, %	745
módulo a 300%, en kg/cm ²	29
deformación permanente, %	15.5
5. dureza ISO	60

EJEMPLO 4.

En este ejemplo se muestra el efecto positivo de la adición de óxido de zinc hasta una cantidad determinada.

10. Se preparó una serie de mezclas de la composición siguiente:

- copolímero de etileno-propileno (véase el ejemplo 1)	100 partes en peso
15. - negro de humo HAF	50 " "
- azufre	0,32 " "
- 1-terciobutoxi-1-terciobutil- peroxi-etano	4,5 " "
- óxido de zinc	variable.

20. De esta mezcla se prepararon, por vulcanización a 165°C durante 12 minutos, algunas probetas, en las que se determinaron las características siguientes:

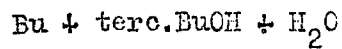
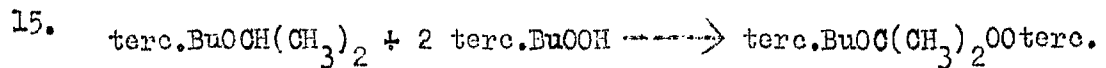


316660

	óxido de zinc, partes %	0	1	3	5
	resistencia a la tracción, en kg/cm ²	160	175	192	182
	alargamiento en la rotura %	400	420	425	450
	módulo a 300%, en kg/cm ²	106	104	117	100
5.	deformación permanente, %	10	8,5	10	12
	dureza ISO	60.5	62.5	63	62.5

EJEMPLO 5.

10. Por el método general descrito por Kharasch y Fono (J. Org. Chem. 24, 72-78 (1959)) se preparó 2-tercibutilperoxi-2-tercibutoxi-propano a partir de éter tercibutil-isopropílico e hidroperóxido de butilo terciario, según la ecuación:



20. Se añadieron 36 g de hidroperóxido de butilo terciario a 116 g de éter tercibutil-isopropílico, en presencia de 2,5 g de acetato de cobalto anhidro como catalizador.

La reacción se efectuó a 40°C, bajo nitrógeno, durante 2 horas; luego se enfrió y filtró la mezcla y se lavó el filtrado, primeramente con agua y después tres veces con una



316660

solución de NaOH al 10% (para eliminar el exceso de hidróperóxido). Se secó la capa orgánica sobre Na_2SO_4 y se destiló el exceso de éter tercibutil-isopropílico en bajo vacío.

Luego se rectificó el residuo en una columna analítica, bajo alto vacío, y se obtuvo una fracción hirviente a 38-40°C. bajo 1 mm de Hg y que tenía las características siguientes:

	hallado	calculado
10. oxígeno activo, %	7,8	7,85
carbono, %	58.0	64,6
hidrógeno, %	10,9	11,75
peso molecular (crioscópico)	177	204
15. Índice de refracción n_D^{20}	1.4148	-

El producto así obtenido se utilizó para vulcanizar una mezcla que tenía la composición de la del ejemplo 1, pero utilizando 4 partes en peso de peróxido sintetizado tal como se ha descrito, ^{antes} en lugar de las 5 partes en peso del peróxido del ejemplo 1.

Después de vulcanizar a 165°C durante 11 minutos en una prensa, se obtuvo un vulcanizado de las características siguientes:



316660

resistencia a la tracción, en kg/cm ²	168
alargamiento en la rotura, %	500
módulo a 300%, en kg/cm ²	83
deformación permanente, %	11,5

5.

EJEMPLO 6.

En un vulcanómetro, se determinarán, según la técnica que se describe en la literatura, los tiempos de vulcanización de mezclas que contenían los dos éteres peroxídicos descritos en los ejemplos 1 y 5.

Se indican también, como comparación, los resultados obtenidos con algunos peróxidos de aril-alquilo y peracetales conocidos.

La composición de la base fue la siguiente:

15.

- copolímero de etileno-propileno
(55% de propileno, en moles;
ML (144) a 100°C = 35) 100 partes en peso
- negro de humo HAF 50 " "
- azufre 0,32 " "
- 20. - peróxido véase más abajo

Se determinaron en un vulcanómetro los valores siguientes (en minutos) a 165°C y 150°C, respectivamente:



316660

	Peróxido (tipo y cantidad)	Tiempo de vulcanización en minutos	
		a 165°C	a 150°C
5.	1-tercibutil-peroxi-1-tercibutoxi-etano, 4,5 partes en peso	11	43
	2-tercibutil-peroxi-2-tercibutoxi-propano, 4 partes en peso	11	-
	peróxido de dicumilo, 2,7 partes %	29	102
	2,2-di(4,4-(tercibutilperoxi)-ciclohexil)-propano, 3 partes en peso	6	15
10.	2,2,5,5-tetra(tercibutilperoxi)-hexano, 2,43 partes en peso	11	38

EJEMPLO 7.

Para comparar las influencia del tipo de peróxido utilizado, se midió la resistencia al envejecimiento de diversos vulcanizados.

Se prepararon las mezclas siguientes:

	A	B	C	D	
20.	copolímero de etileno-propileno (véase el ejemplo 1)	100	100	100	100
	negro de humo HAF	50	50	50	50
	1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina polimerizada	0,5	0,5	0,5	0,5
	azufre	0,4	0,4	0,4	0,4
25.	1-tercibutilperoxi-1-tercibutoxi-etano	5	-	-	-
	peróxido de dicumilo	-	3,4	-	-
	2,2-di(4,4'-bis(tercibutilperoxi)-ciclohexil)-propano	-	-	3,7	-
	2,2,5,5-tetra(tercibutilperoxi)-hexano	-	-	-	8



316660

Con estas mezclas se prepararon algunas probetas, vulcanizadas a 165°C durante 30 minutos; se colocaron éstas en una estufa a la temperatura de 150°C, para las pruebas de envejecimiento, y se midió periódicamente la variación de su resistencia a la tracción.

Los cuatro vulcanizados dieron los valores siguientes:

Tiempo, en días	Porcentaje de resistencia residual a la tracción			
	A	B	C	D
10.				
0	100	100	100	100
2	97	98	87	87
4	90	89	56	72
6	85	81	27	19
15.	8	68	62	13
10	65	-	-	-
12	17	-	-	-

EJEMPLO 8.

20. En una mezcladora de rodillos corriente, se preparó una mezcla a base de terpolímero, de la composición siguiente:

- terpolímero de etileno/propileno (60% en moles)/ciclooctadieno-
 - 25. -1,5 (3,1% en moles), ML (1+4)
- 100 partes en peso
- a 100°C = 40



316660

- negro de humo HAF	50 partes en peso
- óxido de zinc	3 " "
- azufre	0,35 " "
- 1-tercibutoxi-1-tercibutil- 5. -peroxi-etano	5 " "

Con la mezcla se preparó una lámina vulcanizada en una prensa a 165°C durante 12 minutos; la lámina tenía las características siguientes:

10.	resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	187
	alargamiento en la rotura (%)	460
	módulo a 200% (en kg/cm ²)	46
	módulo a 300% (en kg/cm ²)	129
15.	deformación permanente a 100% (%)	10,5
	dureza ISO	57

EJEMPLO 9.

Se preparó una mezcla de la composición siguiente:

20.	- copolímero de etileno/propileno (véase el ejemplo 1)	100 partes en peso
	- negro de humo HAF	50 " "
	- óxido de zinc	3 " "
	- azufre	0,32 " "
	- peróxido de 1-tercibutoxi-leumilo	8,7 " "



316660

Con esta mezcla se preparó una lámina vulcanizada en una prensa a 165°C durante 11 minutos. En la lámina se determinaron las características siguientes:

5.	resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	179
	alargamiento en la rotura (%)	465
	módulo a 200% (en kg/cm ²)	51
	módulo a 300% (en kg/cm ²)	105
	deformación permanente (al 100%) (%)	10,5
10.	dureza ISO	59

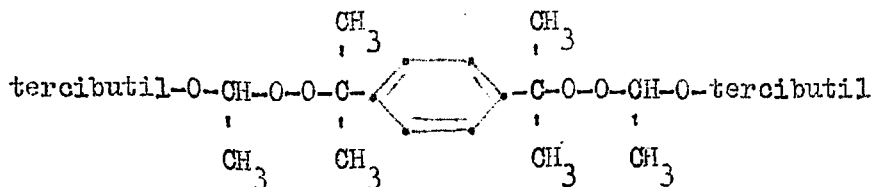
EJEMPLO 10.

Se preparó alfa, alfa'-di(1-tercibutoxi-etilperoxi)-1,4-diiisopropil-benceno según el procedimiento general que se

15. describe en la patente norteamericana N° 2.776.319, por adición de éter tercibutilvinílico a dihidroperóxido de p-diiisopropilbenceno, disuelto en benceno en presencia de BF₃.

El producto obtenido, correspondiente a la fórmula

20.



25.

se utilizó para la vulcanización de una mezcla a base de



316660

copolímero de etileno/propileno que tenía la composición siguiente:

- 5. - copolímero de etileno/propileno (véase el ejemplo 1) 100 partes en peso
- negro de humo HAF 50 " "
- óxido de zinc 3 " "
- azufre 0,32 " "
- alfa, alfa'-di(1-tercibutoxi-
-etilperoxi)-1,4-diiisopropil-
10. benceno 10 " "

Se vulcanizó la mezcla en una prensa a 165°C durante 12 minutos y se obtuvo así una lámina en la que se determinaron las siguientes características mecánicas:

- 15. resistencia a la tracción (en kg/cm²) 173
- alargamiento en la rotura (%) 470
- módulo a 200% (en kg/cm²) 41
- módulo a 300% (en kg/cm²) 87
- 20. deformación permanente (al 100%) (%) 12,5

EJEMPLO 11.

Se preparó una mezcla de la composición siguiente:

- copolímero de etileno/propileno 100 partes en peso
(véase el ejemplo 1)
- negro de humo HAF 50 " "



316660

- óxido de zinc 3 partes en peso
- 1,3-difurfuriliden-acetona 1 " "
- 1-tercibutilperoxi-1-butoxietano 4,5 partes en peso

5. Con esta mezcla, vulcanizada a 165°C durante 12 minutos, se prepararon algunas probetas, en las que se determinaron las siguientes características mecánicas:

	resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	170
10.	alargamiento en la rotura (%)	320
	módulo a 200% (en kg/cm ²)	80
	módulo a 300% (en kg/cm ²)	150
	deformación permanente (%)	8
	dureza ISC	66

15.

EJEMPLO 12.

Se preparó, en la formulación que sigue, una mezcla a base de copolímero de etileno/propileno y que contenía 1-etoxi-1-tercibutilperoxietano:

20.

- copolímero de etileno/propileno (55% de etileno, en moles y ML (1+4) a 100°C = 35) 100 partes en peso
- negro de humo HAF 50 " "
- óxido de zinc 3 " "
- 25. - azufre 0,32 " "
- el peróxido anterior, al 98% 6,48 " "



316660

Se moldeó la mezcla en una prensa a 165°C, durante 13 minutos.

El vulcanizado obtenido tenía las características siguientes:

5.	resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	189
	alargamiento en la rotura (%)	405
	módulo a 200% (en kg/cm ²)	59
	módulo a 300% (en kg/cm ²)	122
10.	deformación permanente (%)	6,5
	dureza ISO	61

EJEMPLO 13.

Se preparó una mezcla a base de copolímeros de etileno-
15. -propileno, que contenía 2-etoxi-2-tercibutilperoxipropano
y que presentaba la composición siguiente:

	- copolímero de etileno/propileno (véase el ejemplo 12)	100 partes en peso
20.	- negro de humo HAF	50 " "
	- óxido de zinc	3 " "
	- azufre	0,32 " "
	- peróxido al 97%	5,28 " "

25. y luego se la vulcanizó a 150°C durante 30 minutos, para



316660

obtener un vulcanizado de las características mecánicas siguientes:

	resistencia a la tracción (en Kg/cm ²)	169
	alargamiento en la rotura (%)	405
5.	módulo a 200% (en Kg/cm ²)	60
	módulo a 300% (en Kg/cm ²)	114
	deformación permanente (%)	8,5

EJEMPLO 14.

10. Se preparó una mezcla a base de copolímero de etileno-propileno, que contenía alfa-metoxi-alfa-tercibutilperoxi-etil-benceno y que presentaba la composición siguiente:

	- copolímero de etileno-propileno (véase el ejemplo 12)	100 partes en peso
15.	- negro de humo HAF	50 " "
	- azufre	0,32 " "
	- óxido de zinc	3 " "
	- peróxido al 99%	6,48 " "

20. Con esta mezcla se efectuaron pruebas de vulcanización progresivas a las temperaturas de 165°C y 150°C, para tiempos sucesivamente crecientes. Los vulcanizados respectivos presentaron las características siguientes:



- 29 - 316660

Temperatura: 165°C

tiempo en minutos	2'	4'	6'	8'	10'	20'
Resistencia a la tracción	160	199	192	189	181	190
alargamiento en la rotura	690	495	430	405	390	405
módulo a 200%	29	49	52	63	66	68
módulo a 300%	57	103	119	128	131	134
deformación permanente	15	11	7.5	6.5	7.5	6.5
dureza ISO	57	61	62.5	62	62	62.5

5. Como puede verse, la vulcanización completa se alcanza al cabo de 10 minutos a 165°C.

temperatura: 150°C

Tiempo, en minutos	4'	8'	12'	16'	20'	24'	28'	30'	40'
resistencia a la tracción	31	79	144	161	171	170	174	170	180
alargamiento en la rotura	870	80	650	600	525	455	435	420	415
módulo a 200%	10	14	24	24	41	45	52	55	55
módulo a 300%	12	26	48	62	75	81	93	105	108
deformación permanente	50	26	16	13	10	9	9	7	7
dureza ISO	48	53	58	60	60.5	62	62	64	63

15. Como se desprende, el grado más alto de vulcanización se alcanza al cabo de 30 minutos a 150°C.

20.



316660

1978

EJEMPLO 15.

Se midió la resistencia al envejecimiento en una estufa de aire del vulcanizado obtenido utilizando alfa-metoxi-
-alfa-tercibutilperoxi-etil-benceno, comparándola con la del
5. obtenido con peróxido de cumilo.

Las mezclas que se prepararon tenían la composición siguiente:

	<u>A</u>	<u>B</u>		
10.	- copolímero de etileno-propileno (véase el ejemplo 12)	100	100 partes en peso	
	- negro de humo HAF	50	50	" "
	- 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina polimerizada	0.5	0.5	" "
	- azufre	0.4	0.4	" "
15.	- óxido de zinc	3	3	" "
	- peróxido al 99%	7	-	" "
	- peróxido de cumilo	-	3,4	" "

20. Las probetas obtenidas con ellas, vulcanizadas en las mismas condiciones a 165°C durante 30 minutos, se pusieron a envejecer en una estufa a la temperatura de 150°C y se midieron periódicamente las variaciones de su resistencia a la tracción.

Los dos vulcanizados dieron los valores siguientes:



316660

	Tiempo, en días	Resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	
		A	B
	0	172	163
	2	182	160
5.	4	164	144
	6	160	132
	8	145	102
	10	134	83
	12	98	58
10.			

EJEMPLO 16.

Se preparó una mezcla a base de copolímero de etileno-propileno que contenía alfa-metoxi-alfa-cumilperoxi-etilbenceno y presentaba la composición siguiente:

15.	- copolímero de etileno-propileno (véase el ejemplo 12)	100 partes en peso	
	- negro de humo	50 "	"
	- óxido de zinc	3 "	"
20.	- azufre	0.32 "	"
	- peróxido al 88%	11.0 "	"

Vulcanización: a 140°C durante 45 minutos.

25. El vulcanizado obtenido manifestó las características mecánicas siguientes:



316660

resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	175
alargamiento en la rotura (%)	435
módulo a 200% (en kg/cm ²)	57
módulo a 300% (en kg/cm ²)	108
5. deformación permanente (%)	8
dureza ISO	61

EJEMPLO 17.

Se preparó una mezcla a base de copolímero de etileno-

10. -propileno, que contenía alfa-isobutoxi-alfa-tercibutilperoxi-
-etil-benceno y presentaba la siguiente formulación:

	- copolímero de etileno-propileno (véase el ejemplo 12)	100 partes en peso
15.	- negro de humo HAF	50 " "
	- óxido de zinc	3 " "
	- azufre	0.32 " "
	- peróxido al 95%	5.32 " "

20. Vulcanización: a 150°C durante 9 minutos.

Los vulcanizados manifestaron las características
mecánicas siguientes:



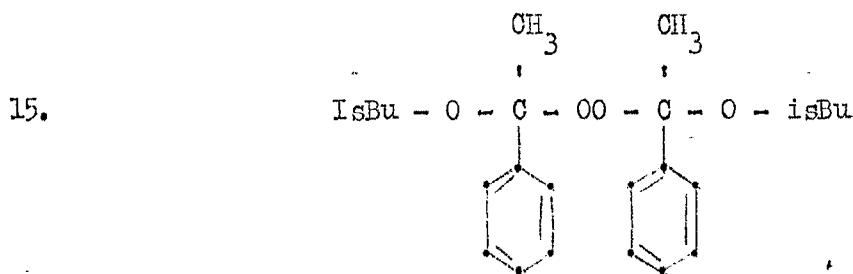
316660

resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	175
alargamiento en la rotura (%)	440
módulo a 200% (en kg/cm ²)	56
módulo a 300% (en kg/cm ²)	110
5. deformación permanente (%)	7,5
dureza ISO	60

EJEMPLO 18.

Se preparó una mezcla a base de copolímero de etileno-

10. -propileno que contenía peróxido de di(1,1'-difenil-1,1'-
-diisobutoxi)-etilo, de la fórmula



20. La mezcla tenía la composición siguiente:

- copolímero de etileno-propileno (véase el ejemplo 12)	100 partes en peso
- negro de humo HAF	50 " "
- óxido de zinc	3 " "



316660

- azufre 0,32 partes en peso
- peróxido al 91% 7,7 " "

Vulcanización: a 150° durante 25 minutos.

5.

El vulcanizado obtenido manifestó las características siguientes:

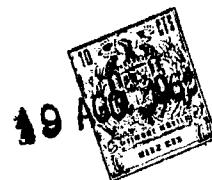
resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	178
alargamiento en la rotura (%)	416
módulo a 200% (en kg/cm ²)	61
10. módulo a 300% (en kg/cm ²)	118
deformación permanente (%)	7,5
dureza ISO	61

15. EJEMPLO 19.

Se preparó una mezcla a base de copolímero de etileno-propileno, que contenía 2-tercibutil-peroxi-2-isopropoxi-propano y presentaba la siguiente formulación:

20. - copolímero de etileno-propileno (véase el ejemplo 12)	100 partes en peso
- negro de humo HAF	50 " "
- óxido de zinc	3 " "
- azufre	0.32 " "
- peróxido al 95%	5 " "

Vulcanización: a 165°C durante 15 minutos.



316660

	- copolímero de etileno-propileno (véase el ejemplo 12)	100 partes en peso
	- negro de humo HAF	50 " "
	- óxido de zinc	3 " "
5.	- azufre	0.32 " "
	- peróxido al 85%	5 " "

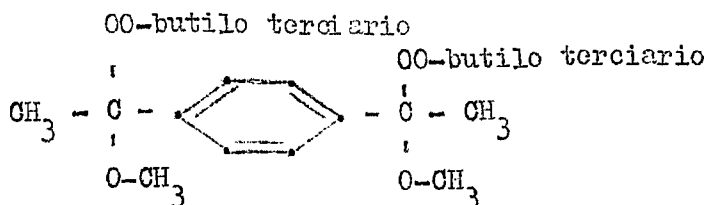
Vulcanización: a 165°C durante 10 minutos.

10. El vulcanizado obtenido manifestó las siguientes características mecánicas:

	resistencia a la tracción (en kg/cm ²)	168
	alargamiento en la rotura (%)	450
	módulo a 200% (en kg/cm ²)	52
15.	módulo a 300% (en kg/cm ²)	103
	deformación permanente (%)	8,5
	dureza ISO	54

EJEMPLO 21.

20. Se preparó una mezcla a base de copolímero de etileno-propileno, que contenía alfa,alfa'-dimetoxi-alfa,alfa'-di-tercibutil-peroxi-p-dietyl-benceno:





316660

y que presentaba la composición siguiente:

	- copolímero de etileno-propileno (véase el ejemplo 12)	100 partes en peso	
	- negro de humo HAF	50	" "
5.	- óxido de zinc	3	" "
	- azufre	0.32	" "
	- peróxido al 85%	6.4	" "

Vulcanización: a 150° durante 25 minutos.

10. El vulcanizado que se obtuvo manifestó los siguientes valores para las características mecánicas:

	resistencia a la tracción (en kg/cm^2)	168
	alargamiento en la rotura (%)	410
	módulo a 200% (en kg/cm^2)	56
15.	módulo a 300% (en kg/cm^2)	107
	deformación permanente (%)	8
	dureza ISO	61

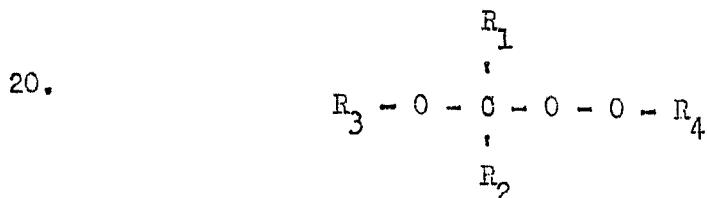


316660

NOTA

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes italianas N° 18.684/64 del 31 de agosto de 1964 y N° 23.319/64 del 30 de octubre de 1964, existiendo en ambas unidad de invención.

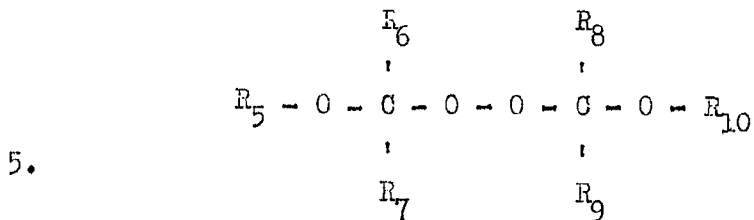
1. Un procedimiento para preparar vulcanizados dotados de altas propiedades mecánicas, a base de composiciones vulcanizables que comprenden un polímero elastomérico, elegido en el grupo que incluye los copolímeros saturados y amorfos de etileno con una alfa-olefina y los terpolímeros de insaturación baja de etileno con una alfa-olefina y un polieno cíclico o acíclico provisto de enlaces dobles no conjugados, más una carga de refuerzo y agentes vulcanizantes constituidos por un generador de radicales libres y un aceptor de radicales libres, caracterizado en que como generador de radicales libres se utiliza un éter peroxídico de la fórmula general siguiente:





316660

o bien



10. donde R_1 es hidrógeno, un grupo alquílico o cicloalquílico con 10 átomos de carbono a lo sumo y posiblemente substituido por halógenos, o un grupo arílico, posiblemente substituido por alquilo o halógeno, que contiene 10 átomos de carbono a lo sumo,

15. R_2 es un grupo alquílico o cicloalquílico con 10 átomos de carbono a lo sumo y posiblemente substituido por halógenos, o un grupo arílico, posiblemente substituido por alquilo o halógeno, que contiene 10 átomos de carbono a lo sumo, pudiendo R_1 y R_2 , junto con el átomo central de carbono, formar también un anillo cicloalifático,

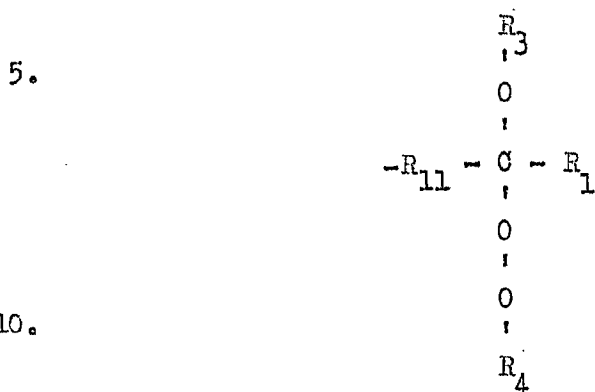
20. R_3 es un grupo alquílico, cicloalquílico, arílico o arilalquílico provisto de 10 átomos de carbono a lo sumo y posiblemente substituido por alquilo o halógeno,

25. R_4 es un grupo alquílico o un grupo arilalquílico terciario, posiblemente substituido por alquilo o halógeno y que contiene 10 átomos de carbono a lo sumo, pudiendo también



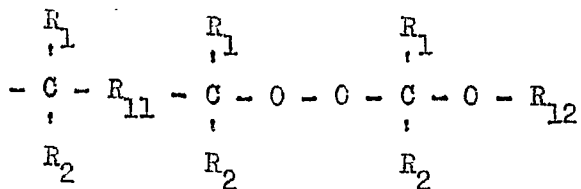
316660

R₂ y R₄ estar representados, no simultáneamente, por R₂ igual a un grupo de la fórmula general



15. donde R₁₁ es un grupo alquilénico, cicloalquilénico, alquenalénico, alquinilénico o arilénico, posiblemente substituido por alquilo o halógeno, que contiene 10 átomos de carbono a lo sumo, mientras R₁, R₃ y R₄ tienen el significado expuesto antes,

20. y por R₄, respectivamente, como un grupo de la fórmula general



donde R₁, R₂ y R₁₁ tienen el significado expuesto antes y R₁₂ es igual a R₄ según se ha definido precedentemente.



316660

R_6 y R_8 se toman del grupo que comprende hidrógeno, radicales alquílicos o cicloalquílicos con 10 átomos de carbono a lo sumo y posiblemente substituidos por halógenos, o radicales arílicos, posiblemente substituidos por alquilo o halógeno, que contienen 10 átomos de carbono a lo sumo,

R_7 y R_9 son grupos alquílicos o cicloalquílicos que contienen 10 átomos de carbono a lo sumo y posiblemente substituidos por halógenos, o grupos arílicos, posiblemente substituidos por alquilo o halógeno,

10. R_5 y R_{10} son grupos alquílicos, cicloalquílicos, arílicos o arilalquílicos, con 10 átomos de carbono a lo sumo y posiblemente substituidos por halógeno o alquilo, y, por último,

R_6 y R_7 y/o R_8 y R_9 pueden formar un anillo cicloalifático con el átomo de carbono al que están enlazados,

15. y toda la mezcla se vulcaniza a temperatura comprendida entre 110° y 220°C , y de preferencia entre 140° y 180°C .

2. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el éter peroxídico está presente en cantidad de 0,1 a 20 partes en peso, y de preferencia de 1 a 10 partes en peso, por 100 partes de polímero elastomérico.

3. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la substancia que



316660

- actua de aceptor de radicales libres se elige en el grupo constituido por el azufre, los compuestos quinónicos, los monómeros de vinilo y divinilo, los monómeros de alquilo y polialquilo, los polímeros que contienen insaturaciones
5. vinílicas, las dimaleimidas, el furfural y sus derivados, en cantidades comprendidas entre 0,01 y 10 partes en peso, y de preferencia de 0,3 a 3 partes en peso, por 100 partes de polímero.
10. 4. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que también está presente un óxido metálico, en cantidades comprendidas entre 0,1 y 10 partes en peso por 100 partes de polímero.
15. 5. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que los copolímeros de etileno con una alfa-olefina son copolímeros amorfos y saturados de etileno con propileno o buteno-1, que tienen un contenido de etileno comprendido preferentemente entre 20 y 80%, en moles, y una viscosidad Mooney ML(1+4) a 100°C comprendida preferentemente entre 20 y 80, lo que corresponde a un peso molecular de 50.000 a 800.000.
6. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que los terpolímeros de insaturación baja son terpolímeros de etileno/propileno/ci-

316660



clooctadieno-1,5 o dicitlopentadieno, o de etileno/buteno-1/ci-
clooctadieno-1,5 o dicitlopentadieno, que contienen 0,05 a
1 enlaces dobles por 100 átomos de carbono y que presentan
5. un peso molecular comprendido entre 50.000 y 800.000 (y de
preferencia entre 80.000 y 500.000) y un contenido de etileno
de 20 a 80% en moles.

7. Un procedimiento como se define en las reivin-
dicaciones precedentes, caracterizado en que la carga de
10. refuerzo es un negro de humo.

8. Un procedimiento para preparar vulcanizados do-
tados de altas propiedades mecánicas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria
descriptiva que consta de 43 páginas foliadas y escritas a
máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 19 AGO. 1965

p. a.

JAIME ISERN

D. P.