

321075



PATENTE DE INVENCION

=====  
Cas 131.  
=====

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE  
ELASTOMEROS A BASE DE POLIESTERURETANOS  
VULCANIZABLES EN VAPOR VIVO".

*Solicitante:* MICHELIN & CIE., (Compagnie Générale des  
Etablissements Michelin), entidad francesa,  
residente en: CLERMONT-FERRAND (Puy-de-Dôme),  
Francia.

Los elastómeros de poliesteruretanos son  
muy sensibles a la hidrolisis, especialmente a las  
temperaturas a las que se procede a su vulcaniza-  
ción. Resulta de ello que no se pueden vulcanizar  
5. mezclas a base de poliesteruretanos en vapor vivo,



es decir, en contacto directo del vapor de agua, sino únicamente bajo protección, por ejemplo, en molde o con interposición de cualquier otra envoltura estanca al vapor.

5. La imposibilidad de vulcanizar en vapor vivo las mezclas a base de poliesteruretanos constituye una sujeción que, en la práctica, impide el empleo de estos elastómeros en la fabricación de ciertos artículos, a pesar de sus cualidades.

10. Se ha descubierto ahora el hecho sorprendente que se podían realizar elastómeros a base de poliesteruretanos susceptibles de ser vulcanizados en vapor vivo y que dan vulcanizantes que conservan lo esencial de las cualidades de los vulcanizantes poliuretanos, en particular sus propiedades mecánicas y su resistencia a los agentes químicos y atmosféricos.

15. Estos resultados se obtienen, según el invento, asociando al poliesteruretano en la mezcla vulcanizable, otro compuesto polímero compatible con el poliesteruretano y susceptible de participar, bajo la acción del mismo agente de reticulación, en el circuito reticulado conjuntamente con el poliesteruretano.

20. Entre los compuestos que responden a estas características, figuran en particular, los copolímeros de etileno-acetato de vinilo y los polietilenos clorados, los cuales presentan además la ventaja de no alterar sensiblemente las características más interesantes de los poliuretanos, tales como la resistencia a los agentes químicos y particularmente el

25.

30.



5. ozono. Un copolímero de etileno-acetato de vinilo que contenga de 15 a 35 % en peso de acetato de vinilo y de un peso molecular comprendido entre 40 000 y 120 000, resulta especialmente conveniente. Asimismo, es preferible que el polietileno clorado contenga por lo menos de 30 a 35 % en peso de cloro fijado en la cadena.

EJEMPLO 1 -

10. Se preparan diversas mezclas que tengan un poliuretano vulcanizable en los peróxidos del mismo tipo que el elastómero obtenido, según el Ejemplo VII de la patente francesa 1.237.909, un copolímero de etileno acetato de vinilo, tal como el que se expende en el comercio bajo el nombre de "Levaprene 450", y

15. para 100 partes de poliuretano y de copolímero, 0,3 parte de ácido esteárico, 30 partes de negro Furnace tipo Regal 300 y 5 partes de peróxido de dicumilo a 40%.

20. Se efectúan las mezclas siguientes conteniendo 100 partes de poliuretano y de copolímero:

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Poliuretano	100	90	80	70	60	50
Copolímero	-	10	20	30	40	50

25. Se vulcanizan estas mezclas, por una parte en molde durante 30 mm. a 155°C y por otra parte en vapor vivo durante 30 minutos a 155°C y se obtienen unos vulcanizantes que presentan las propiedades indicadas en la Tabla siguiente:



	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	
1. <u>En molde.</u>							
	Resistencia a la rotura en kg/cm <sup>2</sup> .	360	301	267	237	232	223
5.	Alargamiento a la rotura en %.	400	420	425	425	430	455
	Dureza Shore	71	74	75	76	74	74
2. <u>En vapor vivo.</u>							
	Resistencia a la rotura en kg/cm <sup>2</sup> .	-	245	238	229	219	237
10.	Alargamiento a la rotura en %.	-	457	478	488	491	489
	Dureza Shore		70	70	70	70	70

15. Como se observará las propiedades son muy próximas en molde y en vapor vivo para todos los vulcanizantes B, C, D, E, F, lo cual demuestra que el contacto con el vapor no conduce a una degradación apreciable. Las mezclas son técnicamente excelentes. Por el contrario, el vulcanizante A es inutilizable, degradado por el vapor, de superficie pegajosa, desprovisto de toda resistencia, lo cual es debido a la hidrolisis.

20.

EJEMPLO 2 -

25. Se puede obtener una mezcla blanca o coloreada y que presente la misma resistencia a la hidrolisis que las mezclas que contengan negro. Así, pues, se realiza la mezcla compuesta, como la mezcla D anterior, con 70 partes de poliuretano y 30 partes de copolímero etileno-acetato de vinilo a las que se añade 0,3 parte de ácido esteárico, 30 partes de sílice ultra fina y 6 partes de peróxido de dicumilo

30. al 40 %, así como TiO<sup>2</sup> o un colorante en cantidad



suficiente para obtener la coloración deseada.

Se obtienen los resultados siguientes vulcanizando a 155°C durante 30 minutos:

	Vulcanización en molde.	Vulcanización en vapor vivo.
5. Resistencia a la rotura en kg/cm <sup>2</sup>	310	282
Alargamiento a la rotura en %	512	495
Dureza Shore	74	76
10. Módulo a 300 %	63	54

EJEMPLO 3 -

Se prepara una mezcla compuesta de 70 partes en peso de poliuretano idéntica a la de los ejemplos precedentes, 30 partes en peso de polietileno clorado a 35 % de cloro (PLT C D84 de la Sociedad SOLVAY & CIE), 0,3 parte de ácido esteárico, 30 partes de negro Furnace tipo Regal 300 y 6,5 partes de peróxido de dicumilo a 40 %.

Con esta mezcla se obtienen los resultados siguientes vulcanizando durante 30 minutos a 155°C.

	Vulcanización en molde.	Vulcanización en vapor vivo.
20. Resistencia a la rotura en kg/cm <sup>2</sup>	241	210
25. Alargamiento a la rotura en %	450	350
Dureza Shore	71	70

Como en los ejemplos anteriores, las propiedades de la mezcla solo se resienten en cantidad muy reducida cuando se la vulcaniza en vapor vivo en lugar de hacerlo en el molde.



EJEMPLO 4 -

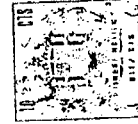
5. Se preparan tres mezclas A, B, C, a base de un elastómero de poliesteruretano, mezclando los ingredientes siguientes: 100 partes en peso de una mezcla del poliesteruretano del ejemplo 1 y de policloropeno (Neopreno CN de Du Pont de Nemours), 0,3 partes en peso de ácido esteárico, 30 partes de peso de negro Furnace (Regal 300) y 5 partes en peso de peróxido de dicumilo al 40% (Di-Cup).

10. Las relaciones ponderales de poliuretano al policloropeno en estas 3 mezclas son las siguientes:

<u>Composición</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Poliesteruretano	80	70	60
15. Policloropeno	20	30	40

20. Estas tres mezclas se vulcanizan, ya sea en molde durante 30 minutos a 155°C, o al contacto directo de vapor vivo durante 12 minutos a 165°C: Los vulcanizantes obtenidos presentan las propiedades físicas siguientes:

<u>Composición</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
<u>1. Cocción en molde</u>			
Resistencia a la rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	205	152	125
Alargamiento a la rotura (%)	580	470	350
25. Dureza Shore	60	56	55
<u>2. Cocción en vapor vivo.</u>			
<u>Composición</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Resistencia a la rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	158	115	105
Alargamiento a la rotura (%)	495	335	210
30. Dureza Shore	55	54	51



Las cifras que anteceden demuestran que las propiedades físicas no disminuyen considerablemente por la cocción en vapor vivo, en particular cuando es débil la proporción de policloropeno.

5. EJEMPLO 5 -

Se procede como se ha explicado en el Ejemplo 4, reemplazando el policloropeno por un caucho de butadieno y de acrilonitrilo (Hycar 1052 de Goodrich), y utilizando las mismas fórmulas de mezcla y las mismas condiciones de cocción. Los vulcanizantes obtenidos presentan las propiedades físicas siguientes:

1. Cocción en molde

<u>Composición:</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
15. Resistencia a la rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	265	240	212
Alargamiento a la rotura (%)	370	340	320
Dureza Shore	70	67	65

2. Cocción en vapor vivo.

<u>Composición:</u>			
20. Resistencia a la rotura (kg/cm <sup>2</sup> )	185	130	105
Alargamiento a la rotura (%)	325	265	230
Dureza Shore	57	54	53

25. Parece ser, que resulta preferible añadir una reducida cantidad de polímero al poliesteruretano como en el Ejemplo 4.



- Es evidente, que sin salirse del área de la invención, se podrán unir a los poliesteruretanos varios compuestos, según el invento, o también añadir a la mezcla, según la invención, otros elastómeros compatibles con los poliesteruretanos.
- 5.

- NOTA -

- 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 Francia, con fecha 22 de Diciembre de 1964, bajo el N<sup>o</sup> PV.1816 (P.-de-D.), 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: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ELASTOMEROS A BASE DE POLIESTERURETANOS VULCANIZABLES EN VAPOR VIVO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de elastómeros a base de poliesteruretanos vulcanizables en vapor vivo, caracterizado porque contienen, unido al poliuretano, otro compuesto polímero compatible con el poliuretano y susceptible de participar, bajo la acción del mismo agente de reticulación, en la red reticulada juntamente con el poliuretano.
- 2<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación



1ª, caracterizado porque el compuesto polímero asociado es un copolímero de etileno-acetato de vinilo.

5. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto polímero asociado es un polietileno clorado.

4ª.- procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto polímero asociado es un policloropreno.

10. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto polímero asociado es un caucho de butadieno y de acrilonitrilo.

15. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el copolímero de etileno-acetato de vinilo contiene de 15 a 35% en peso de acetato de vinilo y tiene un peso molecular comprendido entre 40.000 y 120.000.

20. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el polietileno clorado contiene, por lo menos, de 30 a 35% en peso de cloro fijado sobre la cadena.

25. 8ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las mezclas blancas o coloreadas se obtienen incorporando en un elastómero una carga clara, tal como sílice y un colorante.

9ª.- Procedimiento para la obtención de elastómeros a base de poliesteruretanos vulcaniza-

22 DIC 1968

bles en vapor vivo; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid

1968

MICHELIN & CIE.,  
(Compagnie Générale des  
Etablissements Michelin).

J. GÓMEZ Y MODET  
Procurador D. Hernández Ruiz