



21 323370

323370

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

por "PROCEDIMIENTO PARA ELABORAR PRODUCTOS ELASTOMERICOS CURADOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a composiciones curables que se curan para formar productos elastoméricos curados.

5. Se sabe que se producen substancias poliméricas en las que cada molécula de polímero contiene una pluralidad de grupos sulfhidrilos (-SH), las cuales pueden curarse, con empleo de los llamados agentes de curado oxidantes, para formar productos en los que las moléculas de polímero están ligadas por grupos de disulfuro (-S-S-), productos que pueden usarse, por ejemplo, como sellantes y agentes de calafateo



323370

- (véase, por ejemplo, High Polymers, vol. 10, Parte III, Polyethylene sulphides and other polythioethers, edición Gaylord, Interscience, 1962). La reacción de curado puede hacerse más rápida con el uso de substancias (por ejemplo, aminas terciarias) conocidas como aceleradores y asimismo, si se desea, puede retardarse (por ejemplo, para obtener materiales de mayor pot-life) con el uso de inhibidores o retardadores. Los polímeros conocidos que contienen grupos sulfhidrilos y que pueden curarse de esta manera adolecen de la desventaja de ser relativamente caros y de que, a menos de que se preparen en forma de dispersiones o látices, son pasibles de contener materiales de partida incluidos que resultan difíciles de eliminar.
- 5.
- 10.

- Este invento proporciona nuevas composiciones curables que comprende un compuesto provisto de grupos sulfhidrilos y un agente curador oxidante, en las cuales las desventajas citadas antes se evitan o se mitigan.
- 15.

- Las nuevas composiciones comprenden un éster o una mezcla de ésteres provistos por término medio de más de dos grupos mercaptánicos por molécula, a base de uno o más ácidos mercaptocarboxílicos con uno o más alcoholes polihídricos de peso molecular 250 por lo menos y que contienen por término medio más de dos grupos hidroxilos por molécula, y un agente curador oxidante para el citado éster o la citada mezcla de ésteres.
- 20.
- 25.



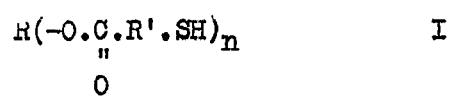
323370

El invento incluye dentro de su ámbito el procedimiento que consiste en curar dichas composiciones, especialmente en condiciones de pH neutro o básico y con o sin aplicación de calor, y los productos elastoméricos curados que así se obtienen.

5.

Los ésteres particularmente idóneos que contienen por término medio más de dos grupos mercaptánicos por molécula pueden representarse por la fórmula general

10.



donde R denota un grupo hidrocarbilo, que puede contener átomos de oxígeno en la cadena y que queda después de eliminar n grupos hidroxilos de un alcohol polihídrico como se ha citado, alcohol polihídrico que tiene un peso molecular de 250 por lo menos; R' denota un grupo alquilénico; y n denota un número entero por valor de 3 a lo menos.

15.

Las composiciones curables de este invento pueden contener ésteres, provistos de dos grupos mercaptánicos por molécula, de un ácido mercaptocarboxílico con un alcohol dihídrico de peso molecular 250 por lo menos, con tal de que la composición en conjunto comprenda una mezcla de ésteres tal como se ha expuesto que contenga por término medio más de dos grupos mercápticos por molécula.

20.

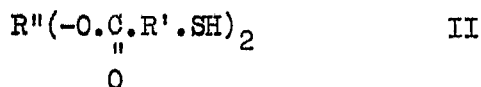
25.



323370

Las citadas composiciones pueden por lo tanto contener además, convenientemente, una cantidad pequeña, calculada a base del peso del éster de la fórmula I, de un éster de la fórmula general II:

5.



10. donde R'' denota un grupo hidrocarbilo, que puede contener átomos de oxígeno en la cadena que queda después de la eliminación de ambos grupos hidroxilos de un alcohol dihidrico, alcohol dihidrico que tiene un peso molecular de 250 por lo menos; y R' tiene el significado expuesto antes.

15. El alcohol polihídrico componente del éster o los ésteres es de preferencia el que se forma por adición de un óxido de alquileo (en especial, óxido de etileno u óxido de propileno) a un triol (por ejemplo, glicerol) o un poliol superior. Se prefieren en particular los polipropilentríoles que tienen un peso molecular medio del orden de 300 a 25,000,

20. y especialmente del orden de 2000 a 5000.

Como ejemplos del componente de ácido mercaptocarboxílico, cabe mencionar el ácido tioglicólico (ácido 2-mercapto-acético), el ácido 2-mercapto-propiónico, el ácido 3-mercaptopropiónico, el ácido 4-mercaptobutírico, el

25. ácido mercapto-undecílico, el ácido mercapto-esteárico y los



ácidos o- y p-mercapto-benzoico. De preferencia, se emplean el ácido tioglicólico o el ácido 3-mercapto-propiónico; es decir, en las fórmulas generales anteriores R' denota de preferencia $-\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

5. Esteres de la fórmula general I especialmente preferidos son los tris(tioglicolatos) o tris(3-mercaptopropionatos) de los polipropilentríoles que tienen un peso molecular medio del orden de 2000 a 5000.

10. Se prefiere usar ésteres mercápticos en los que todos los grupos hidroxilos del alcohol polihídrico hayan reaccionado con el ácido mercapto-carboxílico; pero está dentro del ámbito del invento emplear ésteres, o mezclas de ésteres, del tipo que se ha especificado antes y que contengan grupos hidroxilos libres. También está dentro del ámbito
15. de este invento emplear ésteres, tales como los que se han definido antes, que se preparen por esterificación incompleta del componente de alcohol polihídrico con un defecto estequiométrico de un ácido mercaptopolicarboxílico, tal como el ácido mercaptosuccínico, seguida por esterificación de los
20. grupos hidroxilos libres con un ácido mercaptomonocarboxílico.

- Alcoholes dihídricos particularmente aptos para usar en la preparación de ésteres mercápticos de la fórmula general II destinados a incluirse en las composiciones de este invento son los (poli)óxidos alquilénicos, en particular
25. los oligómeros de terminación hidroxilo tales como los polietilenglicoles, los propilenglicoles, los glicoles



323370

mixtos de polietileno y polipropileno y los (poli)tetrahidro-
furanos.

Los ésteres utilizados en este invento pueden pre-
pararse de manera convencional, por ejemplo mediante reacción
5. del alcohol polihídrico componente con el ácido mercaptocar-
boxílico, en presencia de un catalizador ácido, mientras el
agua formada durante la reacción se elimina en forma de un
azeótropo con un disolvente inmisible en agua.

Como agente curador oxidante para usar en las com-
10. posiciones de este invento, se prefieren el dióxido de plomo
o el dióxido de telurio; pero también cabe emplear el óxido
de zinc, el óxido de magnesio, los peróxidos orgánicos (como
el peróxido de benzoilo y el peróxido de etil-metil-cetona)
y los hidroperóxidos orgánicos (como el hidroperóxido de
15. cumeno y el hidroperóxido de butilo terciario), lo mismo que
agentes de curado en caliente, como la p-benzoquinondioxima.
Los agentes de curado pueden usarse, bien en solución, bien
dispersos en un plastificante para la composición curada,
como el ftalato de dibutilo o un polifenilo clorado.

20. Las composiciones curables de este invento contienen
también de preferencia un acelerador para la reacción de
curado. Con tal fin pueden usarse, por ejemplo, m-dinitro-
benceno, azufre, difenilguanidina o disulfuro de tetrametil-
tiuramo. Si se desea, para prolongar el pot-life de la compo-
25. sición curable puede incluirse un inhibidor o retardador,



3233701

de conveniencia un ácido graso de cadena larga (como el ácido esteárico o el ácido oléico) o una sal metálica respectiva (es decir, un jabón como el diestearato de aluminio, el estearato cádmico o el octoato de aluminio).

5. Para suscitar la cura autógena rápida de la composición a la temperatura ambiente, se prefiere incorporar también un acelerador básico, en especial una amina terciaria (como una trietilendiamina, es decir, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, *N*-bencildimetilamina y 2,4,6-tris(dimetilaminometil)-fenol) o una arcilla modificada por álcali. Con el uso de cantidades variables de acelerador básico, pueden prepararse composiciones con una amplia gama de pot-life individual.
- 10.

15. Para reforzar las propiedades adhesivas de los productos curados de este invento, es ventajoso incorporar a las composiciones curables un engrudante o promotor de la adhesión como una resina resol-fenólica líquida o sólida, una resina epóxida o un acetato de polivinilo.

20. Las composiciones pueden comprender también agentes de relleno y agentes tixotrópicos, como sílice finamente dividida (en especial la que se expende con la marca registrada "Aerosil"), negro de humo, litopon, dióxido de titanio, baritas, carbonato cálcico, silicato cálcico, silicato magnésico y silicato de aluminio, lo mismo que metales finamente divididos, como polvo de aluminio.

25. Los rellenos y demás aditivos sólidos se incorporan



323370

ventajosamente a las composiciones mediante molturación en molino de bolas.

- Las composiciones de este invento pueden usarse como sellantes, agentes de calafateo, agentes para juntura de cables y similares, Se suministran de conveniencia en forma de dos formulaciones separadas, de las que una contiene el éster del ácido mercaptocarboxílico y la otra el agente curador oxidante. La primera formulación puede contener además rellenos, aceleradores y otros aditivos que no reaccionen con el éster del ácido mercapto-carboxílico; y la segunda puede contener también plastificantes y retardadores. Inmediatamente antes del uso, se mezclan perfectamente las dos formulaciones y se las deja curar, con aplicación de calor si se desea.
5. Los Ejemplos que siguen ilustran el invento. A menos que se indique otra cosa, "partes" denota partes en peso. La pasta de dióxido de telurio empleada se compuso con 6 partes de dióxido por 4 partes de "Arochlor 1242", un polifenilo clorado que fabrica la Monsanto Chemical Co. La solución de hidroperóxido de cumeno utilizada fue una solución, obtenible en el comercio, de 73% de hidroperóxido en un disolvente mixto de cetona y alcohol.
10. Los ésteres de contenido mercaptánico utilizados se prepararon como sigue. El contenido de mercaptano se determinó por titulación yodimétrica en cloroformo. La ausencia de
- 15.
- 20.
- 25.



323370

bandas de absorción de hidroxilo en los espectros infrarrojos de los productos indicó que todos los grupos hidroxilos de los alcoholes polihídricos se habían esterificados.

5. "Ester A"

Se calentó en reflujo y con agitación, en atmósfera de nitrógeno, una mezcla de 800 g (0,2 g-mol) de "Polyurax G-4000" (un triol de peso molecular medio 4000, a base de glicerol y óxido de propileno, que fabrica la Pfizer Ltd.), 55,2 g (0,6 g-mol) de ácido tioglicólico, 5 g de ácido toluen-parasulfónico y 350 cc de tolueno. El agua (10,8 cc, 0,6 g-mol) formada durante la reacción se eliminó en forma de su azeótropo con tolueno. Se enfrió la mezcla reaccional, se la lavó con agua y se separó la capa orgánica. Después de eliminar de ésta, en vacío, el disolvente, quedaron 793 g (94% del rendimiento teórico) del deseado tris(tioglicolato), que tiene un índice de refracción n_D^{25} de 1,4552 y un contenido de mercaptano de 0,59 equivalentes/kg (en teoría, 0,71).

20. "Ester B"

Se calentó de manera similar una mezcla de 207 g (0,103 g-mol) de un diol de peso molecular medio 2025, preparado a base de propilenglicol y óxido de propileno, 19 g

21 FEB



5. (0,205 g-mol) de ácido tioglicólico y 100 cc de xileno. Se eliminó en vacío el disolvente de la mezcla reaccional y quedaron 214,5 g (98,7% del rendimiento teórico) del deseado bis(tioglicolato), que tiene un índice de refracción n_D^{25} de 1,4553 y un contenido de mercaptano de 0,83 equivalentes/kg (en teoría, 0,92).

"Ester C"

10. Se calentó una mezcla de 400 g (0,1 g-mol) de "Polyurax G-4000", 32 g (0,3 g-mol) de ácido 3-mercaptopropiónico, ácido para-toluensulfónico (3 g) y tolueno (250 cc) y se aisló el producto deseado tal como se ha expuesto para el "ester A". Se obtuvieron 405 g (95% del rendimiento teórico) del deseado tris(3-mercaptopropionato), que tiene un índice de refracción n_D^{25} de 1,4553 y un contenido de mercaptano de 0,64 equivalentes/kg (en teoría, 0,70).

"Ester D"

20. Se calentó de manera similar, durante 15 horas, y recuperando 18 cc de agua, una mezcla de 1000 g (0,33 g-mol) de "Polyurax G-3000" (un triol semejante al utilizado en la preparación del "Ester A", pero con un peso molecular medio de 3000), 94 g (1,03 g-mol) de ácido tioglicólico, ácido



323370

- para-toluensulfónico (4 g) y tolueno (600 cc). La solución reaccional, enfriada, se lavó con una solución acuosa diluida de bicarbonato sódico y se elaboró tal como antes. Se obtuvieron 1065 g (99% del rendimiento teórico) del deseado tris(tioglicolato), que tiene un índice de refracción n_D^{25} de 1,4552 y un contenido de mercaptano de 0,89 equivalentes/kg (en teoría, 0,93).
- 5.

E J E M P L O 1.

10.

Se preparó la composición siguiente:

	<u>Partes</u>
Ester A	100
15. Pasta de dióxido de telurio	5
m-Dinitrobenceno	5
Litofon	35
"Aerosil"	7,5
Azufre	0,15
20. 2,4,6-Tris(dimetilaminometil)fenol	1,2

Esta composición tuvo un pot-life de unas 1.1/2 horas y se curó en el curso de 24 horas, a la temperatura ambiente, formando un caucho gris, recio y no pegajoso.

21 FEB.



323370

EJEMPLO 2.

Se preparó una composición de la misma manera que en el Ejemplo 1, pero usando 65 partes del "Ester A" y 35 partes del "Ester B" en lugar de las 100 partes del "Ester A", y utilizando 2 partes, en vez de 1,2 partes, de 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol. La composición se curó en el curso de 25 horas a la temperatura ambiente, dando un caucho gris muy elástico.

10.

EJEMPLO 3.

Se preparó la composición siguiente:

	<u>Partes</u>
15. Ester A	80
Ester B	20
Litipon	35
"Aerosil"	7,5
20. Solución de hidroperóxido de cumeno	7,5
2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol	1,5

La composición curó en el curso de 24 horas a la temperatura ambiente, formando un caucho blanco y fuerte.



323370

E J E M P L O 4.

Se preparó la composición siguiente:

		<u>Partes</u>
5.	Ester A	100
	Dióxido de plomo	12,5
	Azufre	0,2
	Negro de Humo	15
	2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol	2
10.	La composición curó en el curso de 24 horas a la temperatura ambiente, dando un caucho muy duro.	

E J E M P L O 5.

15. Se preparó la composición siguiente:

		<u>Partes</u>
	Ester C	100
	Dióxido de plomo	15
20.	Azufre	0,15
	Litopon	35
	"Aerosil"	5,5
	2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol	2,5

25. Esta composición tuvo un pot-life de unas 2.1/2 horas y curó en el curso de 24 horas a la temperatura ambiente, formando un caucho pardo, duro y fuerte.



E J E M P L O 6.

323370

Se preparó la composición siguiente:

		<u>Partes</u>
5.	Ester D	100
	p-benzoquinondioxima	3,5
	Difenilguanidina	1,5
	Litopon	35
	"Aerosil"	7,5
10.	La composición curó después de calentada a 80°C durante 48 horas, dando un caucho de color claro, muy fuerte.	

E J E M P L O 7.

15.

Se prepararon las mezclas siguientes:

	<u>Componente A</u>	<u>Partes</u>
20.	Ester A	100
	Caolín	124
	Dióxido de titanio (rutilo)	30
	Resina fenólica	5



323370

Componente B

	<u>Partes</u>
Dióxido de plomo	10
Ftalato de di-n-butilo	10
5. "Aerosil"	0,3

El caolín empleado fue un caolín tratado con álcali que expende, con la designación "Varon A", la Pluss-Stauffer A.G., de Oftringen, Suiza; la resina fenólica se obtuvo de la Bakelite Ltd., con la designación "0014".

10. Se mezclaron luego los componentes A y B a la temperatura ambiente. Las proporciones en que se usaron, así como las propiedades de los elastómeros curados, figuran en la Tabla que sigue.



323370

Formulación		Resistencia a la tracción ¹ (en kg/cm ²): alargamiento ¹		Propiedades de adhesión ² después de cura durante 14 días a 23°C.	
Componente A (partes)	Componente B (partes)	a) después de cura durante 14 días a 23°C	b) después de cura durante 7 días a 23°C seguida de inmersión en agua durante 7 días a 23°C	c) después de cura durante 7 días a 23°C y a continuación 7 días a 60°C	
259	25	a) 6.2 : 125%	b) 5.6 : 150%	c) 4.8 : 165%	a) resistencia (en kg/cm ²) b) alargamiento c) tipo de rotura
259	22	a) 5.8 : 170%	b) 4.2 : 150%	c) 3.9 : 180%	a) 5.5 b) 100% c) cohesiva, cerca de rotura
259	19	a) 5.1 : 180%	b) 4.4 : 150%	c) 3.9 : 180%	a) 3.8 b) 60% c) cohesiva, cerca de rotura
259	16	a) 3.4 : 200%	b) 3.9 : 150%	c) 4.2 : 175%	a) 4.2 b) 100% c) cohesiva, cerca de rotura
259	10	a) 0.85 : >280%	b) 4.8 : 215%	c) 8.0 : 105%	a) 3.0 b) 80% c) cohesiva, cerca de rotura
259	10	a) 0.85 : >280%	b) 4.8 : 215%	c) 8.0 : 105%	a) 2.1 b) 340% c) cohesiva



323370

1. Estas propiedades se determinaron montando una probeta moldeada, de 12,7 cm x 1,3 cm x 1,3 cm, del elastómero a 23°C en una máquina de ensayo de la tracción, de tal modo que la separación inicial de las mordazas fuera de 7,5 cm y aumentando luego la separación al promedio de 0,085 cm por segundo hasta producirse la rotura.

2. Estas propiedades se determinaron montando horizontalmente una probeta moldeada, de 5,1 cm x 1,3 cm x 1,3 cm, a 23°C, en el centro de placas de aluminio verticales (de 5,1 cm x 5,1 cm) que se habían limpiado con metil-etil-cetona; el eje más largo de la probeta se dispuso paralelo a las placas. Luego se separaron las placas de aluminio en dirección normal al plano de las interfaces de metal/elastómero con un promedio de 0,042 cm por segundo, hasta producirse la rotura. El tipo de rotura de la probeta se clasificó como "adhesivo" si se produjo separación neta entre el elastómero y una placa de aluminio, o "cohesivo" si la rotura se produjo dentro de la probeta.

= . =



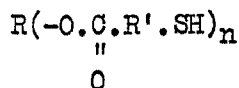
323370

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes inglesas núm. 7619/65 depositada el 22 de Febrero de 1.965.

5. 1. Procedimiento para elaborar productos elastoméricos curados, caracterizado por el hecho de prepararse composiciones que comprenden un éster o una mezcla de ésteres, con un promedio de más de dos grupos mercaptánicos por molécula, a base de uno o más ácidos mercaptocarboxílicos con uno o más
10. alcoholes polihídricos de peso molecular 250 por lo menos y que contienen por término medio más de dos grupos hidroxilos por molécula, y un agente curador oxidante para el citado éster o la citada mezcla de ésteres.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el éster citado es de la fórmula general I:

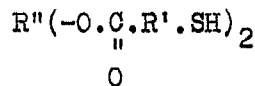




323370

5. donde R denota un grupo hidrocarbilo, que puede contener átomos de oxígeno en la cadena que queda después de eliminar n grupos hidroxilos de un alcohol polihídrico; R' denota un grupo alquilénico; y n denota un número entero por valor de 3 a lo menos.

10. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque contiene además una cantidad pequeña, calculada a base del peso del éster de la fórmula general I, de un éster de la fórmula general II:



15. donde R'' denota un grupomhidrocarbilo, que puede contener átomos de oxígeno en la cadena que queda después de eliminar los dos grupos hidroxilos de un alcohol dihidrico, alcohol dihidrico que tiene un peso molecular de 250 por lo menos; y R' tiene el significado expuesto antes.

20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 ó 3, en donde R' es $-CH_2-$ o $-CH_2CH_2-$.

25. 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el alcohol polihídrico es uno formado por adición de un óxido de alquileo a un triol o a un poliol

21 FEB.



- 20 -

323370

superior.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el alcohol polihídrico es uno formado por adición de óxido de etileno u óxido de propileno a un triol.
5. 7. Procedimiento según las reivindicación 6, en el que el alcohol polihídrico es un polipropilentríol que tiene un peso molecular medio del orden de 300 a 25.000.
10. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el polipropilentríol tiene un peso molecular medio del orden de 2000 a 5000.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que el triol es glicerol.
15. 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el agente curador oxidante es el dióxido de plomo o el dióxido de telurio.
20. 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la composición contiene además un acelerador básico para la reacción de curado oxidante.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en la que el acelerador es una amina terciaria o una arcilla modificada por álcali.



21
323370

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la composición contiene además un engrudante o promotor de la adhesión.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el engrudante o promotor de la adhesión es una resina resol-fenólica sólida o líquida, una resina epóxida o un acetato de polivinilo.
15. Procedimiento para elaborar productos elastoméricos curados.
16. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiuna hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 de febrero de 1966.

CIBA SOCIETE ANONYME

p. a. JAIME ISERN

n. d.

Firmado: LUIS REY PADILLA