

326653

CIBA ARL 121



326653

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

por "PROCEDIMIENTO PARA COMPONER 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 pueden curarse para formar productos elastoméricos.

Conocida es la producción de substancias poliméricas
en las que cada molécula de polímero contiene una plurali-
5. dad de grupos mercaptánicos (-SH) y que pueden curarse con el



326653

- uso de los llamados agentes curadores oxidantes, para formar productos en los que las moléculas poliméricas están ligadas por grupos de disulfuro (-S-S-). Estos productos pueden utilizarse, por ejemplo, como obturadores y agentes de calafateado
5. (véase, por ejemplo, High Polymers, Vol. 10, Parte III, Polyethylene sulphides and other polythioethers, ed. Gaylord, Interscience, 1962). El curado puede hacerse más rápido con el uso de sustancias (por ejemplo, aminas terciarias) conocidas como aceleradores y puede también, si se quiere, hacerse
10. más lento (por ejemplo, para obtener materiales de mayor duración en crisol) mediante el uso de inhibidores o retardadores. Los polímeros conocidos, provistos de grupos mercaptánicos, que pueden curarse de esta manera adolecen de la desventaja de que son relativamente caros y de que, a menos que se prepar-
15. ren en forma de dispersiones o látices, son pasibles de contener materiales de partida incluidos que resultan de eliminación difícil.

- Este invento proporciona nuevas composiciones curables que comprenden un compuesto provisto de grupos mercaptánicos y un agente curador oxidante, composiciones en las que
20. se evitan o mitigan las desventajas enunciadas antes.

Las nuevas composiciones comprenden uno o más aductos, provistos por término medio de más de dos grupos mercaptánicos por molécula, hechos de uno o más monoepisulfuros y uno o más

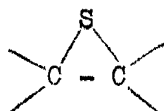
326653



compuestos que contienen por término medio más de dos grupos de hidrógeno por molécula, unidos directamente al azufre o al nitrógeno, y uno o más agentes curadores oxidantes para el citado aducto o los citados aductos. El invento incluye dentro

5. de su alcance el procedimiento para curar dichas composiciones, sobre todo en condiciones de pH neutro o básico y con aplicación de calor o sin ella, y los productos elastoméricos curados que se obtienen de este modo.

10. Los monoepisulfuros (o sea los compuestos provistos del grupo tioránico



15. que pueden usarse para componer los citados aductos incluyen, por ejemplo, el sulfuro de propileno (2-metiltirano), el sulfuro de etileno, el sulfuro de isobutileno, el sulfuro de dodecileno, el sulfuro de ciclohexeno, el éter alil-2,3-epitiopropílico y el sulfuro de estireno. Monoepisulfuros particularmente aptos son los constituidos exclusivamente por hidrógeno, azufre, de 2 a 10 átomos de carbono y, optativamente, un átomo de oxígeno etéreo. De preferencia se usa un episulfuro
20. de alquileno que contenga de 2 a 5 átomos de carbono, en especial el sulfuro de propileno. Desde luego, es posible componer los aductos a partir de mezclas de monoepisulfuros.



= 4 =

326653

- Los compuestos provistos por molécula de más de dos átomos de hidrógeno unidos directamente al azufre, que se usan para formar el aducto con el monoepisulfuro son, de preferencia, los que tienen tres o más grupos mercaptánicos por molécula, como el 2,4,6-tris-(2-mercaptoetil)-1,3,5-trioxano, el ácido tritiocianúrico (2,4,6-trimercapto-1,3,5-triacina), los ésteres de alcoholes mercápticos con ácidos tricarbónicos o superiormente carboxílicos y los ésteres de alcoholes trihidrícos o superiormente hidrícos con ácidos mercaptocarboxílicos,
5. por ejemplo un tris-(tioglicolato) de polipropilentríol. Los compuestos provistos por molécula de más de dos átomos de hidrógeno unidos directamente al nitrógeno que se usan para formar el aducto con el monoepisulfuro son, de preferencia, los que tienen en la molécula, o bien por lo menos dos grupos
10. amínicos primarios, o bien por lo menos un grupo amínico primario y por lo menos un grupo amínico secundario. Así, pues, pueden usarse aminas diprimarias como la etilendiamina, la dietilentriamina, la p-fenilendiamina, el bis-(4-aminofenil)-metano, el bis-(4-aminociclohexil)-metano, la bis-(4-aminofenil)-cetona, el éter bis-(4-aminofenílico) y la bis-(4-aminofenil)-sulfona; y las aminas primario-secundarias, como la N-etiletildiamina, la N-metil-p-fenilendiamina y la N-metilpropan-1,3-diamina. Se prefiere particularmente emplear
15. una poliamina alifática o cicloalifática que no tenga más de
- 20.



326653

20 átomos de carbono y contenga por lo menos dos grupos amínicos primarios.

- Los aductos utilizados en las nuevas composiciones son, por lo general, compuestos conocidos y pueden prepararse de manera convencional, por ejemplo mediante reacción entre el monoepisulfuro y el compuesto que contiene hidrógeno activo, en presencia de un catalizador ácido, como el eterato dietílico de trifluoruro bórico, o de un catalizador básico, como el etóxido sódico, el hidróxido potásico o la N-bencildimetilamina.
5. Si el compuesto que contiene hidrógeno activo es una amina, la adición de catalizador resulta de ordinario innecesaria.
- 10.

- El agente curador oxidante utilizado en las composiciones de este invento es de preferencia el dióxido de plomo o el dióxido de telurio; pero también pueden usarse el óxido de zinc, el óxido de magnesio, el dióxido de manganeso, peróxidos orgánicos como el peróxido de benzoilo y el peróxido de etil-metil-cetona, e hidroperóxidos orgánicos como el hidroperóxido de cumeno y el hidroperóxido de butilo terciario, lo mismo que agentes de curado en caliente, como la p-benzoquinodioxima.
15. Los agentes curadores pueden usarse en solución o dispersos en un plastificante para la composición curada, como el ftalato de dibutilo o un polifenilo clorado.
- 20.

Las nuevas composiciones curables contienen también, de preferencia, un acelerador para la reacción de curado. Con

= 6 =

326653



- tal fin pueden usarse, por ejemplo, el m-dinitrobenceno, el azufre, la difenilguanidina o el disulfuro de tetrametiltiuram. Para suscitar el curado autógeno rápido de la composición a la temperatura ambiente, puede incorporarse una amina terciaria,
5. como la trietilendiamina (es decir, el 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octano), la N-bencildimetilamina y el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol, o una arcilla modificada por álcali. Variando la cantidad de la amina terciaria pueden prepararse composiciones que tengan una amplia gama de duraciones en crisol. Si se
10. desea, pueden incluirse, para prolongar la duración en crisol de la composición curable, un inhibidor o retardador, por ejemplo un ácido graso de cadena larga (como el ácido esteárico o el ácido oleico) o una sal metálica del mismo (es decir, un jabón, como el diestearato de aluminio, el estearato de cadmio
15. o el octoato de aluminio).

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

Las composiciones pueden contener también rellenos 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, silicato alumí-
nico y metales finamente divididos, como el polvo de aluminio.

Tales rellenos y otros aditivos sólidos se incorporan
con ventaja a las composiciones mediante mlturación en molino
de bolas.

5.

Las composiciones de este invento pueden usarse como
obturadores o sellantes, agentes de calafateado, agentes para
la juntura de cables, etc. Los productos utilizados manifies-
tan gran resistencia a los ácidos fuertes acuosos, no oxidan-
tes. Las composiciones curables se suministran apropiadamente
en forma de dos formulaciones separadas, una que contiene el
aducto, mientras la otra contiene el agente curador oxidante.
La primera formulación puede contener rellenos, aceleradores
y otros aditivos que no reaccionen con el aducto; y la segunda
puede contener plastificantes y retardadores. Inmediatamente
antes del uso, las dos formulaciones se mezclan perfectamente
y se dejan curar, con aplicación de calor si se desea o si
resulta necesario.

10.

15.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento. A menos
que se indique otra cosa, "partes" significa partes en peso.
La parte de dióxido de plomo empleada (salvo cuando se indique
otra cosa) se compuso con partes iguales del dióxido y de fta-
lato de di-p-butilo.

20.

Los aductos utilizados se prepararon así:



326653

"Polythiol A"

- A una solución de etilendiamina (15 g, 0,25 moléculas-gramo) en tolueno (50 cc), calentada a 85°C, se añadió sulfuro de propileno (74 g, 1 molécula-gramo). La mezcla se mantuvo a 100-110°C durante 5 horas y luego se calentó a 80°C, bajo 14 mm de presión, para eliminar los materiales volátiles. Quedaron 76,5 g de un líquido límpido, incoloro y de escasa viscosidad, con un peso molecular medio (según se halló por acetilación y por titulación con yodo, de 320 aproximadamente).
- 5.
10. El examen del espectro infrarrojo del producto confirmó que el producto contenía todavía algunos grupos amínicos secundarios.

- Una solución de 16 g (aproximadamente 0,05 moléculas-gramo) del producto intermediario en dimetilformamida (50 cc) que contenía 10 gotas de N-bencil-dimetilamina se trató a 85°C con otros 74 g de sulfuro de propileno. Se calentó la mezcla a 80°C, bajo 14 mm de presión, para eliminar los materiales volátiles. Quedó un líquido ("Polythiol A") de viscosidad mediana y un peso molecular medio de 1800, con un rendimiento de 87,5 g (o sea el 97% del valor teórico).
- 15.

20. "Polythiol B"

En una solución de hidróxido potásico (2,2 g) en agua (30 cc) se disolvió ácido tritiocianúrico (2,23 g, 0,0125 moléculas-gramo) y se calentó la mezcla a unos 80°C en atmósfera de nitrógeno. Se añadió sulfuro de propileno (37 g, 0,5

326653



- moléculas-gramo) en progresión suficiente para mantener la mezcla a dicha temperatura sin aplicación externa de calor. Una vez enfriada la mezcla, se añadió ácido clorhídrico concentrado (3,2 cc) para neutralizar el álcali y luego se extrajo con cloroformo la fase orgánica. Extrayendo los materiales volátiles del extracto de cloroformo por calentamiento a 90°C bajo 14 mm de presión, quedó un líquido opaco, bastante viscoso que contenía 0,93 equivalentes de tiol por kg.; este valor indica un peso molecular medio de 3200 aproximadamente. El rendimiento fue de 37,1 g (o sea el 93,6% del valor teórico).
- 5.
- 10.

'Polythiol C'

- Se disolvió en dimetilformamida (50 cc) etilendiamina (3 g, 0,05 moléculas-gramo) y se calentó la mezcla a unos 80°C en atmósfera de nitrógeno. Se añadió a gotas sulfuro de propileno (185 g, 2,5 moléculas-gramo) en progresión suficiente para mantener la mezcla a la citada temperatura sin aplicación externa de calor. Terminada la adición, se calentó la mezcla a 130°C durante 15 minutos y luego a 100°C/0,2 mm para eliminar los materiales volátiles. Quedaron 175,6 g (93,4% del valor teórico) de un líquido límpido, amarillo y viscoso, que contenía 0,88 equivalentes de tiol por kg. El espectro infrarrojo del material no reveló absorción de N-H. Dado que el material es tetrafuncional, el valor tiólico indica un peso molecular medio de 3400 aproximadamente.
- 15.
- 20.



La mezcla curó en 24 horas, a la temperatura ambiente, dando un caucho bastante elástico, de 40 de dureza Shore A y que no manifestaba fluencia plástica.

EJEMPLO III

5. Se preparó una mezcla que comprendía:

	Polythiol B	15 partes
	pasta de dióxido de plomo	4 partes
	azufre	0,5 partes
	"Aerosil"	0,5 partes
10.	2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol dióxido de titanio	10 partes

La mezcla curó en 24 horas, a la temperatura ambiente, dando un caucho sin pegajosidad, que fluía fácilmente bajo carga, pero manifestaba buenas propiedades de retención.

EJEMPLO IV

15.

Se preparó una mezcla que comprendía:

	Polythiol C	15 partes
	dióxido de titanio	10 partes
	pasta de dióxido de plomo	4 partes



= 12 =

326653

"Aerosil"	0,5 partes
azufre	0,05 partes
2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol	0,4 partes.

5. La mezcla curó en 24 horas, a la temperatura ambiente, dando un caucho bastante duro, sin pegalosiñad, que fluia bajo carga y que también presentaba buenas propiedades de resistencia.

EJEMPLO V

10. Se prepararon las mezclas siguientes (las cifras significan partes):

	<u>A</u>	<u>B</u>
"Thiokol LP 32"	50	-
Polythiol A	-	50
dióxido de titanio	7.5	7.5
caolín	42,5	42.5
15. pasta de dióxido de plomo	-	12.5
pasta de dióxido de plomo constituida por:		
50 partes de dióxido de plomo,		
45 partes de ftalato de dibutilo, y		
5 partes de ácido esteárico	7.5	-

326653

12



El caolín empleado fue un caolín tratado con álcali, que se expende con la designación "Varon A" por la Pluss-Stauffer A.-G, de Oftringen, Suiza.

5. Se dejaron curar las mezclas durante 14 días, a la temperatura ambiente, y luego se sumergieron en ácido clorhídrico (12% de HCl peso/volumen) durante 7 días, a la temperatura ambiente. La muestra preparada con la mezcla A resultó casi completamente degradada, mientras que la preparada con la mezcla B quedó virtualmente intacta.



= 14 =

326653

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad británica nº 20319/65 depositada el 13 de Mayo de 1965, y completada el

5. 1. Procedimiento para componer productos elastoméricos curados, caracterizado por obtenerse composiciones que comprenden uno o más aductos, provistos por término medio de más de dos grupos mercaptánicos por molécula, hechas a base de uno o más monoepisulfuros y uno o
10. más compuestos provistos por término medio de más de dos átomos de hidrógeno por molécula, unidos directamente al azufre o al nitrógeno, y uno o más agentes curadores oxidantes para el citado aducto o los citados aductos.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por prepararse el aducto a partir de un monoepisulfuro constituido exclusivamente por hidrógeno, azufre, de 2 a 10 átomos de carbono y, optativamente, un átomo de oxígeno etéreo.



3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por ser el moncepisulfuro un episulfuro de alqueno que contiene de 2 a 5 átomos de carbono.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que el moncepisulfuro es el sulfuro de propileno.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que el compuesto utilizado para formar el aducto con el moncepisulfuro contiene 3 o más grupos mercaptánicos por molécula.
10. 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que el compuesto utilizado para formar el aducto con el moncepisulfuro contiene, por molécula, o bien por lo menos dos grupos amínicos primarios, o bien por lo menos un grupo amínico primario y por lo menos un grupo amínico secundario.
15. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que el citado compuesto es una poliamina alifática o cicloalifática con 20 átomos de carbono a lo sumo y que contiene por lo menos dos grupos amínicos primarios.
20. 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que el agente curador oxidante

326653

12 MAY 1968



es el dióxido de plomo o el dióxido de telurio.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por contener además la composición, un acelerador básico para la reacción de curado oxidante.

5. 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que el acelerador es una amina terciaria o una arcilla modificada por álcali.

10. 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por contener además la composición un reforzador de la pegajosidad o la adhesión.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado en que el reforzador de la pegajosidad o la adhesión es una resina resol-fenólica, sólida o líquida, una resina epóxida o un acetato de polivinilo.

15. 13. Procedimiento según se define en las reivindicaciones 1 a 12, por disponer un paquete de dos componentes en el que ambos componentes, al mezclarse, dan una composición según la definición de las reivindicaciones anteriores, y en que un componente comprende el citado aducto o los citados aductos, mientras el otro

20.



326653

componente comprende el agente curador oxidante.

14. Procedimiento para componer productos elásticos curados.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 17 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 12 de Mayo de 1966

p.a.

JAIMÉ ISENERA

Firmado: LUIS REY PADILLA