

345329

345329



81

M E M O R I A   D E S C R I P T I V A

que se acompaña a la solicitud de

UNA PATENTE DE INTRODUCCIÓN

a favor de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, Sociedad de nacionalidad norteamericana, residente en BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.,

por

"PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA OBTENCIÓN DE UN POLÍMERO COMPUESTO VULCANIZADO".

=====  
=====

La presente invención se refiere a un procedimiento nuevo y perfeccionado para la obtención de un polímero compuesto.

Hasta aquí, al hacer un polímero compuesto, se  
5 mezclaban juntos con el polímero para vulcanizar el agente de vulcanización, el acelerador de vulcanización, el activador del acelerador y otras adiciones.

Sin embargo, cuando se incorporaban todos estos

345329



10 materiales al polímero de una sola vez, se comprobaba que  
el período de inducción, es decir el período de tiempo entre  
la incorporación al polímero de todas las adiciones y el mo-  
mento en el cual se verificaba efectivamente el comienzo de  
la vulcanización, o prevulcanización, era esencialmente más  
15 corto que el deseado para muchas operaciones, como por ejem-  
plo el revestimiento con polímero por extrusión de un alam-  
bre. En las operaciones de revestimiento de alambre es extre-  
madamente deseable contar con un período de inducción bastan-  
te considerable, superior, por ejemplo, a 5 minutos aproxima-  
damente.

20 Tratando de aumentar el período de inducción, se  
separaba el polímero para mezclar en dos porciones, se aña-  
día agente de vulcanización a una porción y se excluía de  
dicha porción el acelerador de vulcanización. El acelerador  
de vulcanización era añadido a la segunda porción, excluyén-  
25 dose de la misma el agente de vulcanización. Después, se  
mezclaban una con otras las dos porciones de polímero inme-  
diatamente antes de que el polímero tuviera que ser formado  
y vulcanizado.

Ahora bien, se ha hecho la muy sorprendente com-  
30 probación de que, siguiendo el procedimiento anterior de se-  
parar el agente de vulcanización y el acelerador de vulcani-  
zación antes del mismo momento de formar y de vulcanizar el  
polímero, no sólo resultaba considerablemente aumentado el  
tiempo de inducción, sino que se comprobó, de manera impre-  
35 vista, que el polímero se vulcanizaba en un grado más avan-  
zado que el polímero en el cual se habían mezclado al propio  
tiempo el agente de vulcanización y el acelerador.

El hecho de que el polímero compuesto por el proce-

345329



40 dimiento de separación del agente de vulcanización y del ace-  
lerador, según la presente invención, se vulcanizara en grado  
más alto resultaba extremadamente sorprendente por cuanto se  
empleaban las mismas cantidades de agente de vulcanización  
y de acelerador de vulcanización y el tiempo durante el cual  
el agente de vulcanización y el acelerador de vulcanización  
45 se encontraban en contacto recíproco en el polímero era esen-  
cialmente superior en el caso del polímero no compuesto, según  
la invención.

Además de hacer el sorprendente descubrimiento de  
que se conseguía una vulcanización más eficaz por el método  
50 de la presente invención, se comprobó también que el polí-  
mero compuesto según la presente invención tenía un tiempo  
de prevulcanización más largo.

Cualquier polímero vulcanizable o mezcla de tales  
polímeros puede ser tratada según la presente invención. Ge-  
55 neralmente, la presente invención es aplicable a homopolíme-  
ros de dienos conjugados y copolímeros de dos o más dienos  
conjugados; caucho natural; copolímeros de uno o más dienos  
conjugados con uno o más compuestos aromáticos sustituidos  
por monovinilo y copolímeros de una o más diolefinas, con-  
60 jugadas o sin conjugar, con una o más 1-olefinas. También  
pueden emplearse mezclas de estos polímeros. Los dienos y  
las diolefinas conjugados que se emplean pueden tener de 4  
a 10 átomos de carbono por molécula, ambos números inclusive.  
Los compuestos aromáticos sustituidos por monovinilo pueden  
65 tener de 8 a 12 átomos de carbono por molécula, ambos núme-  
ros inclusive. Las 1-olefinas pueden tener de 2 a 8 átomos  
de carbono por molécula, ambos números inclusive.

Los dienos conjugados adecuados comprenden el

345329



1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno (piperileno),  
70 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-octadieno,  
4-etil-1,3-hexadieno y 4-fenil-1,3-butadieno. Son dienos  
conjugados preferidos el butadieno, el isopreno y el piperi-  
leno.

Los compuestos aromáticos sustituidos por monovi-  
75 nilo y adecuados comprenden el estireno, el 3-metilestireno,  
el 4-metilestireno, el 4-isopropilestireno, el 2,4-dimetilestireno,  
el 1-vinilnaftaleno y el 2-vinilnaftaleno.

Las diolefinas adecuadas que pueden ser copolimeri-  
zadas con 1-olefinas comprenden los dienos conjugados mencio-  
80 nados anteriormente, así como las especies no conjugadas de  
las diolefinas conjugadas anteriormente mencionadas, como por  
ejemplo el 1,4-hexadieno, 1,9-decadieno, el 6-metil-1,5-hepta-  
dieno y el 7-metil-1,7-nonadieno. Otras diolefinas adecuadas  
son las diolefinas cíclicas no conjugadas, como el diciticlo-  
85 pentadieno y los 2-alquilynorbornadienos, como el 2-metilynorborna-  
dieno u el 2-isopropilynorbornadieno.

Las 1-olefinas adecuadas comprenden el etileno, el  
propileno, el isobutileno, el 1-hexeno y el 1-octeno.

Los polímeros sintéticos útiles para el procedimien-  
90 to de la invención son los polímeros clásicos, un gran número  
de los cuales puede obtenerse en el comercio y todos los cua-  
les pueden fácilmente ser producidos por una persona experta  
en la materia por cualquiera de los numerosos procedimientos  
conocidos. Los polímeros pueden ser obtenidos por técnicas  
95 clásicas de solución o de emulsión, como las expuestas deta-  
lladamente en el libro intitulado Synthetic Rubber de Whitby,  
1954, publicado por John Wiley & Sons, Inc., New York; en

345329



el libro intitulado Polythene, editado por Renfrey y Morgan, 1960, publicado por Interscience Publishers, New York; en la  
100 Patente USA 2.825.721; en la Patente USA 2.975.160; en la considerable bibliografía acerca de la polimerización con sistemas catalizadores órganometálicos; y en muchas otras Patentes, libros y artículos de la literatura técnica, todos ellos bien conocidos de las personas expertas en la materia.

105 Los agentes de vulcanización útiles a los fines de la presente invención comprenden el azufre elemental y los compuestos que contienen azufre esencialmente equivalentes en su función al azufre elemental en que el polímero compuesto de acuerdo con la presente invención es vulcanizado  
110 en un grado más avanzado que el polímero vulcanizado por procedimientos clásicos anteriores de la especialidad. Además de azufre elemental, pueden emplearse materiales que liberan azufre, como por ejemplo la 4,4'-ditiodimorfolina y similares, siempre que produzcan los resultados perfeccionados de la presente invención. Generalmente, el agente o  
115 agentes de vulcanización son empleados en una cantidad comprendida aproximadamente entre 0,1 y 5, y preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y 2% en peso referido al polímero para vulcanizar.

120 En general, cualquier acelerador conocido de vulcanización puede ser empleado según la presente invención. Los aceleradores adecuados comprenden una o más guanidinas, aldehído-aminas como la butiraldehído-anilina, los tiazoles, como el mercaptobenzotiazol y el disulfuro de 2,2'-dibenzo  
125 tiacilo, las tiazolinas, los monosulfuros de tiurea, como el monosulfuro de tetrametiltiuramo, los disulfuros de tiuramo

345329



130 y los polisulfuros, como los disulfuros de tetrametiltiuramo, los tetrasulfuros de tetrametiltiuramo, los ditiocarbomatos como el dietilditiocarbomato de cinc, y las sulfenamidas como la N-oxidietil-2-benzotiacilo. Muchos otros aceleradores clásicos y convenientes están indicados en las páginas 393 y 394 del libro de Whitby anteriormente mencionado, así como en otras partes de dicho libro, cuyas exposiciones se incorporan a la presente Memoria a título de referencia. En general, cada acelerador empleado es usado en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,05 y 5, y preferiblemente entre aproximadamente 0,1 y 3% en peso referido al peso total del polímero para vulcanizar. Así, cada acelerador empleado será usado en una cantidad comprendida dentro de los límites que se exponen en el último período anterior.

140 En general, cualquier activador clásico como el óxido de cinc, el óxido de magnesio, las aminas orgánicas, los carbonatos alcalinos, los hidróxidos alcalinos y similares, puede ser empleado según la presente invención, indicándose muchos activadores adecuados en el libro de Whitby anteriormente indicado, páginas 394 y 395, así como en otras páginas del mismo libro. En general, el activador empleado es usado en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,5 y 25, y preferiblemente entre aproximadamente 1 y 10% en peso referido al peso total del polímero para vulcanizar.

150 El polímero para vulcanizar y el agente o acelerador de vulcanización pueden ser mezclados de cualquier manera conveniente, inclusive por mezcla en seco de los materiales en forma de partículas, la mezcla de los materiales en solución, la mezcla de los materiales en estado de fusión, si esto puede hacerse sin prevulcanización u otro deterioro

- 7 -  
345329



para el polímero y sus adiciones de vulcanización, y similares. El resultado principal deseado del procedimiento de mezcla es la obtención de una íntima mezcla de los materiales.

160 La parte de polímero que contiene el agente de vulcanización y la parte de polímero que contiene el acelerador pueden entonces ser mezcladas entre sí de cualquier manera clásica, incluidos los procedimientos de mezcla en seco, en solución, en estado de fusión o por cualquier otro procedimiento clásico de mezcla. Un modo de mezcla preferido en la actualidad es la mezcla preliminar de gránulos del polímero con el agente de vulcanización y del polímero con el acelerador, y la realización de la mezcla efectiva durante una extrusión en estado de fusión que acompaña la aplicación del polímero, como en el revestimiento de alambres.

170 Las porciones de polímero empleadas según el procedimiento de la presente invención deberían ser cuando menos dos, pero puede ser 3, 4 o más, según se desee, con una o más porciones que contengan un solo agente de vulcanización, y con una o más otras porciones que contengan sólo el acelerador. Si se desea obtener mezclas de polímeros, una porción de polímero puede componerse de un polímero, mientras que otra porción de polímero puede componerse de otro polímero o polímeros. Muchas variantes del procedimiento de la presente invención resultarán evidentes para toda persona experta en la materia y tienen que considerarse incluidas dentro del alcance de la invención.

180 El procedimiento o procedimientos de formación y vulcanización del polímero pueden ser ejecutados en cualquier momento después de la mezcla de las porciones separadas de polímeros. En una operación como el procedimiento de reves-



345329

190 timiento de alambre, en la que un polímero es aplicado por  
extrusión sobre el alambre, las porciones separadas de polí-  
mero pueden ser mezcladas en forma de gránulos bastante tiem-  
po antes de su alimentación al aparato de extrusión, o duran-  
te la misma, mezclándose luego las porciones de polímero en  
el aparato de extrusión, de modo que la mezcla efectiva de  
las porciones de polímero se efectúa inmediatamente antes  
de la extrusión (conformación) del polímero y de su vulcani-  
195 zación.

En general, las porciones mixtas de polímero pue-  
den ser vulcanizadas de cualquier manera convencional, efec-  
tuándose preferiblemente la operación de vulcanización ca-  
lentando la mezcla de porciones de polímero hasta una tem-  
200 peratura de cuando menos 160° C., en una atmósfera y a una  
presión adecuada.

Cae también dentro del alcance de la presente in-  
vención emplear otras adiciones conocidas de polímero y otros  
promotores de vulcanización, inhibidores y similares, compren-  
205 diendo tales materiales adicionales los pigmentos, los antio-  
xidantes, los estabilizadores a la luz ultravioleta, los agen-  
tes de espumación y los excipientes. Estos materiales adicio-  
nales pueden ser añadidos esencialmente en cualquier fase del  
procedimiento y a cualquier porción de polímero, siempre que  
210 se sigan obteniendo los resultados mejorados de la invención.

E J E M P L O

Se separó en tres porciones iguales un copolímero  
de etileno y de butadieno que contenía un 2% en peso referido  
al peso total del copolímero y que tenía un índice de fusión  
215 (ASTM D 1238-62T, Condición E) de aproximadamente 0,25.

345329



Se compusieron las tres partes del copolímero de acuerdo con las recetas siguientes :

| Receta nº                       | Partes en peso |     |     |
|---------------------------------|----------------|-----|-----|
|                                 | I              | II  | III |
| 220                             |                |     |     |
| Copolímero de etileno-butadieno | 100            | 100 | 100 |
| "THERMAX N990" (a)              | 25             | 25  | 25  |
| Oxido de cinc                   | 5              | 5   | 5   |
| Acido esteárico                 | 1              | 1   | 1   |
| "AMAX" (b)                      | 1,5            | 3   | 0   |
| 225                             |                |     |     |
| "ALTAX" (c)                     | 0,5            | 1   | 0   |
| Azufre                          | 1,5            | 0   | 3   |

(a) Negro de humo térmico medio - Marca de Thermatomic Carbon Company.

230 (b) N-oxidietilen-benzotiozol-2-sulfenamida - Marca de R.T. Vanderbilt Co.

(c) Disulfuro de benzotiacilo - Marca de R.T. Vanderbilt Co.

235 La composición de cada receta I a III fué ejecutada en un molino de dos rodillos y los compuestos resultantes fueron reducidos a gránulos por extrusión, a una temperatura de 171° C., por una matriz de 3 mm. en un aparato de extrusión de 2,5 cm de la National Rubber Machiney, enfriados en baño de agua y cortados con una granuladora Cl-Be, Modelo 1-1014.

240 Para simular las condiciones de calentamiento a que el polímero sería sometido durante un procedimiento corriente de revestimiento de alambre, cada uno de los polímeros de las recetas I a III fué vuelto a granular mediante una nueva extrusión a través de la misma máquina de extrusión de la National Rubber Machiney a 171° C., seguida de fraccionamiento en granulos del producto de la extrusión. Sin embargo, durante la operación de nueva granulación, los polímeros de las 245 recetas II y III fueron mezclados en una proporción de peso de 1/1, y esta mezcla fué luego vuelta a granular. La nueva granulación con la máquina de extrusión duró 45 minutos en cada tanda.

345329



11 D

250

Durante la nueva granulación, la existencia de los enlaces transversales resultó evidente por la observación visual del producto de la extrusión en el polímero de la receta I después de 25 minutos de la tanda de 45 minutos, mientras que no observó la existencia de enlaces transversales en la composición al 1/1 de los polímeros de las recetas II y III durante la tanda de 45 minutos.

255

260

Como no se había observado enlace transversal alguno en la composición 1/1 durante la operación de nueva granulación, la composición al 1/1 tuvo para la prevulcanización un tiempo esencialmente superior al del polímero de control de la receta I.

265

Muestras del polímero vuelto a granular de la receta I y de la composición al 1/1 fueron curadas separadamente y prensadas a 176 kgs/cm<sup>2</sup>, durante 25 minutos, a 177° C., para simular la curación del alambre aplicado como revestimiento. Luego, se ensayaron las muestras curadas para comprobar sus deformaciones bajo una carga de 2000 gramos a 150° C., de acuerdo con el procedimiento ASTM D 734-60. Los resultados de los ensayos fueron los siguientes :

270

| <u>Polímero</u> | <u>Receta I</u> | <u>Composición 1/1 de las recetas II y III</u> |
|-----------------|-----------------|--|
| Deformación, %  | 37,5            | 30,0   |

275

El valor inferior de deformación de la composición 1/1 indica que la composición 1/1 producida según la presente invención había sido vulcanizada en un grado mucho más elevado. Esto era muy sorprendente por cuanto la misma cantidad de agente de curación estaba presente en ambos polímeros y el polímero de la receta I había tenido para la vulca-

345329



280 nización un tiempo más largo, ya que el azufre y los acele-  
 radores estaban combinados entre sí en ese polímero de la re-  
 ceta I durante un tiempo mucho más largo que el polímero de  
 la composición al 1/1.

285 Se ensayaron separadamente dos porciones separadas  
 de los polímeros vueltos a granular de la receta I y de la  
 composición al 1/1 en un Viscosímetro de Desplazamiento Cons-  
 tante, con un orificio de un diámetro de  $2,10 \pm 0,005$  mm. y  
 una longitud de orificio de  $8,00 \pm 0,0025$  mm. Se comprobó  
 la fuerza requerida para extruir el polímero por este ori-  
 ficio, comparada con el tiempo de permanencia en el visco-  
 290 sómetro del polímero a  $160^{\circ}$  C., para determinar la rapidez  
 de la formación de enlaces transversales que había tenido  
 lugar en el polímero de la receta I, comparada con la del  
 polímero de la composición al 1/1. Los resultados fueron los  
 siguientes :

295 Fuerza requerida para la extrusión, kg.

| <u>Tiempo de permanencia,</u><br><u>minutos</u> | <u>Receta I</u> | <u>Composición al 1/1 de las</u><br><u>recetas II y III</u> |
|---|-----------------|---|
| 10  | 15              | 14  |
| 15  | 21              | 18  |

300 Estos datos muestran que los polímeros curados en  
 el Viscosímetro de Desplazamiento Constante extruídos por  
 dicho viscosímetro tenían distintos grados de enlace trans-  
 versal, aumentando la diferencia entre las dos velocidades  
 al aumentar el tiempo de permanencia. Estos datos muestran  
 305 que el polímero de la receta I tenía una mayor velocidad de  
 formación de enlace transversal y que dicha velocidad aumen-  
 taba más rápidamente que la de la composición al 1/1. Así,  
 como la formación de enlaces transversales se verificaba a

345329



310 una velocidad mayor con el polímero de la receta I, este polímero resultaba menos deseable para una operación de revestimientos de alambres que la composición al 1/1 producida según la presente invención.

315 Se trataron porciones separadas del polímero vuelto a granular de la receta I y de la composición 1/1 a 177<sup>o</sup> C. en un Vulcámetro Agfa empleando el procedimiento de la Publicación Técnica Especial ASTM n<sup>o</sup> 383 y una temperatura de 177<sup>o</sup> C., para determinar el tiempo de inducción, es decir el tiempo anterior al comienzo de la formación de enlaces transversales para los dos polímeros. Los resultados fueron los siguientes :

|   | <u>Tiempo de inducción, minutos</u> |
|---|-------------------------------------|
| Polímero de la receta I                                     | 5                                   |
| Composición al 1/1 de los polímeros de las recetas II y III | 7                                   |

325 Por lo anteriormente expuesto, puede verse que un aumento del 40% del tiempo de inducción se consiguió con la composición al 1/1 según la presente invención.

330 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

==.=.=.=.=.=.=.=.

345329

NOTA :



335                    Descrita suficientemente la naturaleza y alcance  
de la presente invención, así como la forma en que la mis-  
ma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a títu-  
lo privativo las siguientes particularidades característi-  
cas, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privi-  
legio de PATENTE DE INTRODUCCIÓN que se solicita.

340                    1). Procedimiento perfeccionado para la obtención  
de un polímero compuesto vulcanizado mediante la adición al  
polímero y la subsiguiente activación de un agente de vulca-  
nización y de un acelerador de vulcanización, c a r a c t e -  
345                    r i z a d o por separarse dicho polímero en cuando menos  
dos porciones, añadirse agente de vulcanización, pero no  
acelerador, a una de las porciones, añadirse acelerador, pe-  
ro no agente de vulcanización, a otra porción, y mezclarse  
las porciones resultantes inmediatamente antes de realizar la  
350                    vulcanización.

                     2). Procedimiento según la reivindicación 1), ca-  
racterizado por el hecho de que dicho polímero es un homopo-  
límero de un dieno conjugado, un copolímero de dos o más die-  
nos conjugados, caucho natural, un copolímero de un dieno  
355                    conjugado con un hidrocarburo vinilaromático o un copolímero  
de una 1-olefina con una diolefina.

                     3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o  
2), caracterizado por el hecho de realizarse la vulcanización  
en combinación con una operación de conformación del polímero.

360                    4). Procedimiento según la reivindicación 3), ca-

345329



racterizado por el hecho de que dicha operación de conformación es el revestimiento por extrusión de alambre.

365 5). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de ser azufre el agente de vulcanización.

6). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que dicho acelerador es disulfuro de benzotiacilo.

370 7). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que dicho polímero es un copolímero de etileno y de butadieno.

8). "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA OBTENCIÓN DE UN POLÍMERO COMPUESTO VULCANIZADO".

Todo según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de catorce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 22 de Septiembre de 1.967,

P. A.

*Modesto Polo*

R. P.