

378968

14 SET.



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>D</u>

PATENTE DE INVENCION

Ref: Case No. 32-0.

Memoria Descriptiva

sobre:

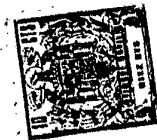
Procedimiento para la preparaci3n de resinas duras.

378968

Solicitante: THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en Akron, Ohio, EE.UU. de A.

-Extracto de la descripci3n-

Esta invenci3n se relaciona con un procedimiento de preparaci3n de pl3sticos duros, tenaces y resistentes al calor mediante el curado con per3xido de po
5. l3meros de butadieno dotados de una viscosidad en co-



- lución diluida de 0,19 a 0,7 y presentando un elevado contenido vinilo y una estrecha distribución de pesos moleculares, con el uso de un peróxido que proporciona radicales libres de la estructura $R_2 (CH_3)CO$. Aunque el
5. curado con peróxido de polímeros de butadieno tiene generalmente por resultado productos dotados de propiedades elastómeras y dilatables en benceno, el procedimiento de esta invención permite un curado muy rápido sin agrietamientos ni cuarteamientos, para dar polímeros ri-
10. gidos y resistentes al calor. Los polímeros de butadieno tienen por lo menos un 40 %, y preferiblemente un 70 % en peso por lo menos, de butadieno, preferiblemente un 80 % por lo menos del butadieno en las unidades repetidas de tipo vinilo, siendo el peso molecular me-
15. dio de 12.500 por lo menos, con una distribución de pesos moleculares tal que, por lo menos un 50 % y preferiblemente un 90 % por lo menos tiene un peso molecular superior a 10.000, y por lo menos un 95 % superior a 2.000. La proporción de peróxido usada, preferiblemente
20. peróxido de dicumilo, es de 0,5 a 6 partes y preferiblemente de 1 a 5 partes por 100 partes de polímero y la temperatura de curado es por lo menos de 120°C y preferiblemente de 150 a 180°C. Este procedimiento se presta a una composición líquida para la incorpora-
25. ción del peróxido y cualesquiera modificadores, y para el mezclado con rellenedor.

Procedimiento

- Esta solicitud es una continuación en parte y una división de la solicitud n° 715.521, depositada el
30. 25 de marzo de 1968.



378968

-Fundamento de la invención-

Campo de la invención

Esta invención se relaciona con polímeros de butadieno, específicamente los que contienen por lo menos un 80 %, en peso, de butadieno vinílico ó 1,2 unidades repetidas, y con el procedimiento de conversión de tales polímeros en resinas duras, rígidas y resistentes al calor, mediante curado con peróxidos.

5.

10. Arte anterior relacionado

Van der Hoff, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Level., 2 (4), 273 (1963), describe la vulcanización de ciertos polibutadienos. Sin embargo, no existe ninguna indicación en esta publicación de que sea posible producir resinas rígidas y resistentes al calor a partir de polibutadienos. Además, todos los productos se indican como susceptibles de dilatación en benceno.

15.

20.

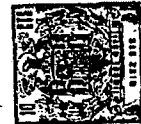
Vanderbilt y Jaruzelski ("Reinforced Cyclized Butadiene Elastomers", publicación presentada en la Conferencia Técnica de Plásticos Reforzados de 1968/Composites Division, Society of Plastics Industry, Inc.), muestran el curado de elastómeros triturables, tales como el SBR y el Elastomer A rellenos de negro de carbón y curados con peróxido a temperaturas muy elevadas, del orden de 180 a 260°C. Los autores se refieren a la ciclación y reticulación como responsables de las propiedades de aquellos.

25.

30.

Patentes de Gleason (2.772.754 y 2.380.190) muestran el uso de polibutadieno líquido polimerizado con sodio. Los ciclos de curado se describen como extremadamente largos "para controlar el ritmo de polimerización y mi-

POOR
QUALITY



nimizar la adherencia al molde". Se indica que un rápido curado causa agrietamiento en las fundiciones. Ciclos de curado de 15 a 30 minutos a 170°C se describen como ciclos cortos.

b.

-Exposición de la invención-

Esta invención comprende el procedimiento de curado con peróxido de un polímero de butadieno que tiene por lo menos un 40 %, y preferiblemente un 70 % en peso, por lo menos, de butadieno en la molécula polimera, teniendo por lo menos un 60 %, y preferiblemente un 80 % en peso por lo menos, del butadieno en la estructura unitaria repetida de butadieno de tipo vinilo. El peso molecular medio (determinado por mediación de la viscosidad intrínseca) es por lo menos de 12.500 y la distribución de pesos moleculares es tal que por lo menos un 50 %, y preferiblemente un 90 %, del polímero tiene un peso molecular superior a 10.000 y por lo menos un 95 % tiene un peso molecular superior a 2.000. Se ha observado que la presencia de proporciones superiores de polímeros de inferior peso molecular respecto a las permitidas por estas limitaciones determina ritmos de curado lentos y propiedades físicas deficientes en el producto curado.

La proporción de peróxido usada es equivalente aproximadamente a 0,5-6 partes en peso de peróxido de dicumilo por 100 partes en peso de polímero y el peróxido es uno que produce radicales dotados de la estructura $R_2(CH_3)_2$, en la que R es un radical hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono. El polímero de butadieno deberá tener también una viscosidad en solución diluida de 0,19 a 0,7 y preferiblemente de 0,3 a 0,6. La cantidad de compuesto

378:968

- 5 -



peróxido usada en el procedimiento de curado de esta invención es considerablemente superior a la normalmente usada para la vulcanización del caucho.

- La temperatura de curado es ventajosamente por lo
5. menos de 120°C y preferiblemente de $150-180^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. En general, no se obtiene ninguna ventaja en el procedimiento o en el producto pasando de una temperatura de 215°C . Evidentemente, cuanto más elevada sea la temperatura, mas corto será el tiempo de curado requerido. Generalmente, a 180°C se obtiene un curado satisfactorio en
10. menos de 4 minutos y en algunos casos incluso en 10 segundos. Tiempos de curado superiores a 4 minutos no proporcionan ordinariamente ninguna ventaja adicional. Cuando se deseen curados rápidos, es necesario usar un rellenedor para evitar cuarteamientos o agrietamientos. Ventajosamente,
15. se usa un rellenedor, tal como sílice, en la proporción de 25 al 65 % en volumen, y preferiblemente del 40 al 60%, basado en la composición combinada de resina y rellenedor.
- Aunque los homopolímeros de butadieno son preferibles en la práctica de esta invención, pueden usarse también copolímeros de butadieno en los que los comonomeros comunican propiedades deseables y no afectan a las propiedades del polímero. Los comonomeros son preferiblemente
20. compuestos vinilarilos o isopropenil-arilos o derivados de ellos, que tengan alquilo, aralquilo, cicloalquilo o cloro fijados al nucleo aromático y preferiblemente que
25. no tengan mas de 20 átomos de carbono. Típicos de estos comonomeros aromáticos, son el estireno, alfa-metil-estireno, vinil-tolueno, isopropenil-tolueno, etil-estireno, p-
30. -ciclohexil-estireno, o-, m- y p-Cl-estireno, vinil-nafta-

378968



5. leno, vinil-metil-naftaleno, vinil-butil-naftaleno, vinil-ciclohexil-naftaleno, isopropenil-naftaleno, isopropenol-isopropil-naftaleno, 1-vinil-4-cloronaftaleno, 1-isopropenil-5-cloronaftaleno, vinil-difenilo, vinil-difenilmetano, isopropenil-difenilo, isopropenil-difenilmetano, vinil-difeniletano, 4-vinil-4'-metil-difenilo, 4-vinil-4'-clorodifenilo y similares. Cuando han de usarse tales comonomeros, deberá emplearse generalmente por lo menos un 1 %, y preferiblemente un 5 % en peso por lo menos,
10. pudiendo usarse hasta un 60 %.

- Además de los otros factores aquí descritos, un elemento esencial es la viscosidad del polímero de butadieno usado en la práctica de la invención. Con polímeros de peso molecular superior y correspondientemente más viscosos, es más difícil distribuir el peróxido y el rellenedor uniformemente por el polímero y durante el moldeo el flujo resulta gravemente limitado. Aunque los polímeros de bajo peso molecular, y por consiguiente menos viscosos, son más fácilmente tratados, las mezclas resultantes no se curan al ritmo deseado y no se consiguen las propiedades deseadas en el producto curado.
- 15.
- 20.

- La viscosidad del polímero, la distribución de pesos moleculares y el porcentaje de unidades repetidas de vinilo en el polímero, son elementos muy críticos en la invención. Para un determinado peso molecular medio, variarán las propiedades según la distribución de pesos moleculares. Por ejemplo, un peso molecular medio de 50.000, en un caso puede comprender una amplia distribución de pesos moleculares, en la que éstos van desde 1.000 a 500.000, y en otro caso puede comprender una estrecha
- 25.
- 30.

378968



distribución de pesos moleculares, que varían entre 40.000 y 60.000. Las propiedades de ambos pueden variar considerablemente, aún cuando los dos puedan tener el mismo peso molecular medio.

5. Los polímeros de elevada viscosidad y elevado peso molecular presentan un flujo deficiente y son mucho más difíciles de componer y de usar en operaciones de moldeo. Sin embargo, los polímeros de baja viscosidad y bajo peso molecular tienen lentos ritmos de curado y no desarrollan adecuadas propiedades físicas. Para contenidos vinílicos del 80 % por lo menos, los polibutadienos adecuados tienen una viscosidad en solución diluida de la amplia gama comprendida entre 0,19 y 0,7 y preferiblemente entre 0,2 y 0,6, cuyas gamas corresponden a niveles de pesos moleculares de 12.500 a 55.000 y de 13.500 a 50.000. La viscosidad en solución diluida se define como la viscosidad inherente determinada a 25°C en una solución al 0,4% del polímero en tolueno. Se calcula dividiendo el logaritmo natural de la viscosidad relativa por el porcentaje de concentración de la solución, es decir, es la viscosidad inherente medida a una concentración del 0,4 %.
- 10.
- 15.
- 20.

- Un factor muy importante en esta invención, es el hecho de que la distribución de pesos moleculares del polímero deberá tener por lo menos un 50 % por encima de un peso molecular de 10.000 y preferiblemente un 90 % por encima de 10.000, y por lo menos un 95 % por encima de un peso molecular de 2.000. Proporciones mayores de polímeros de bajo peso molecular respecto a las especificadas, tendrán por resultado ritmos de curado lentos y pérdida de propiedades descritas con relación a esta invención.
- 25.
- 30.



El peso molecular medio (determinado por la viscosidad intrínseca) no deberá ser inferior a 12.500.

5. En relación con la distribución de pesos moleculares, los pesos moleculares situados en el lado elevado no son demasiado críticos, salvo en lo que respecta a la facilidad de trabajado y tratamiento del material. Sin embargo, una extensión a las zonas bajas de pesos moleculares es muy indeseable, en el sentido de que el ritmo de curado es muy lento y no se consiguen las propiedades deseadas.
- 10.

- Es sabido en el arte que los catalizadores de polimerización aniónicos que son solubles en el sistema de polimerización particular producen polímeros con distribuciones de pesos moleculares relativamente estrechas.
15. Ejemplos de ellos son los catalizadores de alquilo y aril-litio y catalizadores de aril-sodio en solución eterea, y complejos de sodio y litio con naftaleno o bifenilo en solución eterea. El sodio y el litio metálicos y los sodios alquílicos, que son insolubles, producen polímeros con distribución de pesos moleculares indeseablemente amplia.
- 20.

- Los polímeros de butadieno de adecuada distribución de pesos moleculares pueden prepararse usando catalizador lítico soluble para efectuar la polimerización, tal como butil litio. Pueden usarse polimerizaciones catalizadas con sodio cuando se empleen tetrahidrofurano y naftaleno como disolventes, para dar distribuciones de pesos moleculares muy estrechas, aunque el contenido vinílico en tal caso es generalmente bajo. También es posible, mediante métodos de separación por extracción, preparar polímeros
- 25.
30. dotados de adecuada distribución de pesos moleculares para

378968

- 9 -



los fines de esta invención. Se ha observado que los polímeros que producen propiedades deseables en el producto curado se curan en la formulación más adelante indicada hasta una dureza Rockwell E de 70 ó más, en 1 minuto, a 175°C.

5.

Un medio conveniente para determinar la distribución de pesos moleculares es mediante cromatografía por impregnación de gel (GPC), que se basa en el principio de que, cuando se pasa una solución polímera a través de una serie de columnas que contienen geles microporosos de diferentes tamaños de poros, el polímero es selectivamente liberado de acuerdo con su peso molecular. El polímero de superior peso molecular se libera más rápidamente y el de inferior peso molecular es retenido durante mayores períodos en las columnas. Así, este medio continuo de medición de la concentración de polímero al salir la solución de las columnas, proporciona una curva relacionada con la distribución de pesos moleculares.

10.

15.

20.

25.

Usando polímeros de peso molecular conocido y pasando una solución de ellos a través de las columnas, con determinación del tiempo de retención (cómputos) para sus pesos moleculares particulares, puede obtenerse una curva de calibración de peso molecular frente a cómputos para un particular conjunto de columnas, midiéndose la concentración mediante la diferencia del índice de refracción de soluciones polímeras, en comparación con el índice de refracción de disolvente puro. Una curva de calibración típica se muestra en la figura 5.

30.

Luego, pasando a través de las columnas una solución de una muestra desconocida de polímero de aquel tipo



- particular, y determinando la concentración de polímero mediante el índice de refracción diferencial de acuerdo con los cálculos o tiempo transcurrido, es posible trazar una curva de distribución de pesos moleculares como las mostradas en las figuras 6 a 11. El índice de refracción diferencial es la diferencia entre el índice de refracción de la solución de la columna de cromatografía por impregnación de gel y del disolvente puro, respectivamente. Trazando una línea vertical desde la base en el punto de un peso molecular específico, el área situada bajo la curva a la izquierda de la línea representa la cantidad de polímero que tiene un peso molecular inferior al específico. Dividiendo ese área por el área total situada bajo la curva, es posible determinar la fracción o porcentaje de polímero situado por debajo de un peso molecular especificado.
- 5.
- 10.
- 15.

- De acuerdo con tales determinaciones, se ha observado que los polímeros de butadieno que tienen una distribución de pesos moleculares tal que el 50 % ó más, y preferiblemente el 90 % ó más, del peso molecular sea superior a 10.000 y por lo menos el 95 % del polímero tenga un peso molecular superior a 2.000, proporcionan un ritmo de curado muy rápido y, tras el curado, poseen las propiedades deseables aquí descritas.
- 20.

- Las siguientes comparaciones ilustran el efecto de varios contenidos vinilos, viscosidades en solución diluida y distribuciones de pesos moleculares sobre la dureza Rockwell E resultante para varios tiempos de curado.
- 25.

- En este ensayo, se usa la siguiente formulación:
- 30.

378968



Polibutadieno 100 partes
 Sílice (200 mallas) 400 partes
 Estearato cálcico 3,0 partes
 Vinil-triacetoxisilano 3,0 partes
 Peróxido de dicumilo 6,0 partes

5.

En el molde de compresión se usa una temperatura de curado de 177°C.

Nº de identificación	Catalizador de polimerización usado en la preparación	% de vinilo	Peso molecular medio (método viscosidad intrínseca)	% de peso molecular superior a 10.000	% de peso molecular superior a 2.000	Tiempo de curado (minutos)	Escala de dureza Rockwell B
A	Na	72	70.000	59	87 *	4	86
						1	67 *
B	Na	62	31.000	54	88 *	4	82
						1	54 *
C	BuLi	68	22.000	90	98	1	91
D	BuLi	92,5	12.500	53	98	4	87
						1	70
E	BuLi	90	6.400 *	14 *	89 *	4	72 *
F	BuLi	95	3.300 *	1 *	63 *	16	7,6 *
G	Producto comercial	74	5.700 *	16 *	76 *	16	Demasiado blando *
H	BuLi	43	100.000	>95	>95	1	64 *

* Inaceptable de acuerdo con los criterios de esta invención.

Por los datos expuestos en la tabla anterior, es evidente que los polímeros que tienen menos del 80 % con estructura vinilo colgante, como se ilustra en los ejemplos A y B son de curado muy lento. La muestra polimérica C es un caso típico cuando se carga con peróxido de dicumilo. Con

378968



un 90 % por encima de un peso molecular de 10.000 y un 98 % por encima de un peso molecular de 2.000 y también con un contenido vinilo del 68 % y un peso molecular medio de 22.000, un tiempo de curado de 1 minuto proporciona una dureza de 91 en las escala Rockwell E. Esta es mejor que la que poseen cualquiera de los otros, incluso con un tiempo de curado de minutos.

5.

La muestra D también constituye un caso límite que tiene un peso molecular medio de 12.500 y, aunque el porcentaje superior a un peso molecular de 2.000 es del 98 % y el contenido vinilo es de 92,5, el porcentaje superior a un peso molecular de 10.000 se encuentra también cerca del límite, concretamente en el 53 %. El ensayo de curado en el caso de que la cantidad de peróxido sea elevada apenas alcanza un valor de 70 en la escala de dureza Rockwell E durante un tiempo de curado de 1 minuto.

10.

15.

Con la ventaja de un peso molecular medio superior, concretamente de 70.000, la muestra A pasa el ensayo para un peso molecular superior a 10.000, con un 59 %, pero sin embargo, puesto que contiene un 72 % de contenido vinilo y evidentemente debido a que un 87 % de la misma no satisface el requisito del 95 % por encima de un peso molecular de 2.000, no llega a pasar el ensayo de curado, por conseguir una dureza Rockwell E de sólo 67 en un curado de 1 minuto. La muestra B tampoco pasa la prueba, al conseguirse una dureza Rockwell E de 54 en un tiempo de curado de 1 minuto, evidentemente debido a que sólo tiene un 88 % por encima de un peso molecular de 2.000.

20.

25.

30.

Las muestras E, y F, que satisfacen el requisito de un elevado contenido vinilo con el 90 % y 95 % respecti-

POOR
QUALITY

378968



- vamente, fallan ambas en los ensayos de dureza en virtud de bajos pesos moleculares medios, bajos porcentajes de peso molecular superior a 2.000. La muestra D, puesto que tiene un 74 % de contenido vinilo y una distribución de peso molecular estrecha también falla. La muestra E consigue una dureza de 72 sólo al cabo de un tiempo de curado de 4 minutos y las otras dos muestras, incluso después de un tiempo de curado de 16 minutos, tienen una dureza de 7,6 (muestra F), siendo en el caso de la muestra G demasiado blanda para efectuar una medición.
- 5.
10. La muestra H ilustra lo crítico que representa poseer un elevado contenido vinilo para conseguir tras el curado el nivel aceptable de dureza. A pesar de que su peso molecular medio es superior a 100.000, lo cual dificulta el proceso, y de que el porcentaje de polímero dotado de pesos moleculares superiores a 10.000 y a 2.000 es en cada caso superior al 95 %, se obtiene una dureza de sólo 64 incluso con un tiempo de curado de 2 minutos. Por consiguiente, aún con la ventaja de un elevado peso molecular en cada uno de los aspectos definidos, es todavía necesario poseer un contenido del 60 % por lo menos, y preferiblemente del 90 % por lo menos, de la unidad repetida de butadieno del tipo de vinilo pendiente.
- 15.
- 20.

- Además del efecto que el contenido vinilo ejerce sobre el ritmo de curado y sobre las propiedades de dureza en el producto curado, el elevado contenido vinilo ejerce también un notable efecto sobre las propiedades de resistencia química de los productos curados.
- 25.

- Esto se ilustra en cierto modo mediante una serie de ensayos realizados sobre dos muestras de polibutadieno, una de las cuales contenía un 93 % de monómero repe-
- 30.



- tido de butadieno con contenido vinilo, conteniendo la otra un 65 % del tipo citado de monómero repetido. La formulación es igual a la usada para los experimentos indicados en la tabla anterior, con la excepción de usar
5. se 3 partes en lugar de 6 de peróxido de dicumilo y 3 partes de trimetoxisilano metacriloxipropílico en lugar de 3 partes de triacetoxisilano vinílico.

- La muestra AA tiene un 93 % de la unidad repetida de tipo vinilo, una viscosidad en solución diluida de 0,37, un M_v (peso molecular determinado por viscosidad intrínseca) de 25.000 y teniendo el polímero mas del 90 % en peso de peso molecular superior a 10.000.
- 10.

- La muestra BB posee un contenido en unidades repetidas de tipo vinilo del 65 %, una viscosidad en solución diluida de 0,25, un M_v medio de 17.000, conteniendo el polímero mas del 90 % con un peso molecular superior a 10.000.
- 15.

- Aunque el contenido vinilo en ámbos casos es superior al 60 %, es superior al límite inferior del 60% especificado para las unidades repetidas de tipo vinilo, la resistencia química de la muestra BB, aunque muy buena, no es tan buena en lo que respecta a una serie de propiedades, con relación a la muestra AA, considerablemente superior.
- 20.

- Ambas muestras son curadas a 175°C durante un periodo suficiente para obtener una dureza, módulo y resistencia flexiva comparables. La muestra AA requirió 2 minutos para curarse a esta dureza y la muestra BB se cura durante 6 minutos para obtener la deseada dureza.
- 25.

- Individuálmente se envejece una serie de muestras
- 30.

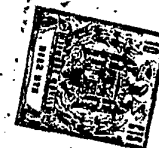


de cada uno de los productos curados en una variedad de productos químicos durante un mes, a temperatura ambiente. Los cambios en la resistencia a la flexión y en la dureza respecto a las mediciones originales efectuadas antes de los ensayos químicos se indican en la siguiente tabla:

ENSAYO DE ENVEJECIMIENTO CON PRODUCTOS QUIMICOS

Producto químico usado en el ensayo	% de cambio en la resistencia flexiva		% de cambio en la dureza Rockwell, R	
	Muestra BB	Muestra AA	Muestra BB	Muestra AA
Tolueno	-38 %	+2,8 %	- 9,3 %	- 0,5 %
Sulfóxido dimetílico	+9,3 %	+14 %	+ 0,1 %	+ 1,3 %
Tetrahidrofurano	-20,6 %	+9,6 %	- 5,6 %	- 0,3 %
50 % NaOH	- 1,2 %	-1,5 %	- 0,2 %	- 0,1 %
H ₂ O ₂	- 8,8 %	+0,1 %	+ 3,1 %	+ 5,6 %
95 % H ₂ SO ₄	-26,3 %	-7,2 %	-18,3 %	-11,0 %
NO ₃ H humeante rojo	Destruida	-1,4 %	Destruida	- 1,3 %
Br ₂	+15,6 %	+14,0 %	+ 1,6 %	+ 0,9 %

Unos cambios en la resistencia flexiva inferiores al ± 10 % no son importantes. La particular superioridad de la muestra AA (93 % de vinilo) se muestra en tolueno, tetrahidrofurano, ácido sulfúrico al 95 % y especialmente NO₃H fumante rojo. Aunque la muestra de un 65 % de contenido vinilo ofrece todavía buena resistencia química, en muchos casos la indicación es de que los



polímeros de butadieno de bajo contenido vinílico poseen una resistencia química muy inferior.

- Aunque la viscosidad en solución diluida del polímero de butadieno es ventajosamente de 0,19 por lo menos, es generalmente preferible trabajar con polímeros que tengan una viscosidad en solución diluida de 0,3 ó superior. Es ventajoso trabajar con polímeros que tengan viscosidades tan elevadas como las que puedan tolerarse en las diversas operaciones de tratamiento para mezclar el peróxido y ulteriores fabricar el producto. Evidentemente, los polímeros más viscosos presentan mayor dificultad en cuanto a una distribución uniforme del peróxido en el polímero.

- El procedimiento de esta invención se presta muy fácil y convenientemente a una composición líquida, en virtud de lo cual el polímero de butadieno puede mezclarse con disolventes para su composición y separarse el disolvente antes de la fabricación y curado de la mezcla de polímero-peróxido. En la composición en solución, el polímero se disuelve o suspende en hexano, heptano, tolueno u otro disolvente tal como el usado en la preparación del polímero. La solución se mezcla con el peróxido y un relleno, así como cualesquiera otros modificadores; luego se separa el disolvente, por ejemplo mediante evaporación, y a continuación se trata la composición polímera de acuerdo con técnicas ordinarias. Si se desea, los componentes pueden mezclarse mediante molido, usando mezcladoras de brazos dobles u otros tipos de mezcladoras internas.

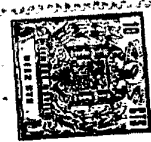
- La mezcla compuesta puede curarse en varias formas,

378968

- 17 -



- incluyendo laminados, pudiendo moldearse en cualquier equipo de molde convencional, incluyendo los tipos por compresión, transferencia e inyección. Los productos de esta invención curados con peróxidos tienen un color relativamente bueno, son generalmente opacos y poseen excelente resistencia al calor. Estos productos tienen una excelente resistencia a los productos químicos y son esencialmente inmunes a la dilatación en disolventes hidrocarburos, incluyendo al benceno.
- 5.
10. Pueden obtenerse productos curados dotados de un módulo de flexión de $2,1 \cdot 10^4$ a varios millones de kilos por centímetro cuadrado. Fácilmente se obtienen durezas Rockwell M de 80 a 120 y durezas Rockwell E de 70 a 110, con temperaturas de distorsión por calor superiores a 200°C y en muchos casos de 260°C aproximadamente.
15. Algunas de las mejoras de esta invención se ilustra en los dibujos.
- La figura 1 muestra un trazado de curva de valores de tiempo de gelificación en minutos frente a temperatura en $^\circ\text{C}$, para una resina preparada y curada de acuerdo con el procedimiento del ejemplo II.
20. La figura 2 muestra dos curvas trazadas sobre valores de flujo en espirar en milímetros frente a presión en kilos por centímetro cuadrado, para resinas producidas y curadas por el procedimiento del ejemplo II, siendo determinado un conjunto de valores a 150°C y el otro a 177°C .
25. La figura 3 muestra una curva trazada sobre resistencia flexiva frente a tiempo de curado, determinándose los valores sobre muestras preparadas como en el ejemplo II
- 30.



y curadas durante diferentes períodos de tiempo.

La figura 4 muestra una curva trazada de acuerdo con determinaciones del valor del módulo de flexión $\text{kg/cm}^2 \times 10^6$ contra el tiempo de curado, para una resina preparada y curada como en el ejemplo II.

5.

La figura 5 representa una típica carta de calibración para un sistema de columnas usado en la medición mediante cromatografía por impregnación de gel (GPC) de la distribución de pesos moleculares del polibutadieno; y

10.

Las figuras 6 a 11 muestran curvas que representan distribuciones de pesos moleculares, respectivamente de una serie de muestras de polibutadieno, determinadas mediante cromatografía por impregnación de gel.

15.

Los peróxidos usados con ventajosamente los que tienen un ritmo razonablemente rápido de descomposición a la temperatura usada. En algunos casos, es deseable emplear una mezcla de peróxidos, que tenga un ritmo de descomposición más rápido al elevarse la temperatura gradualmente al deseado nivel, siendo el otro peróxido de descomposición más lenta al nivel inferior de temperatura, pero alcanzando un elevado ritmo de descomposición ulteriormente en el período de calentamiento.

20.

Los peróxidos adecuados para su uso en la práctica de esta invención pueden representarse por la fórmula $\text{CH}_3\text{C}(\text{R})_2\text{O}-\text{OC}(\text{R})_2\text{CH}_3$, en la que R representa arilo o alquilo, incluyendo cicloalquilo, aralquilo, alcarilo, etc., de 1 a 20 átomos de carbono. Los respectivos grupos R de los compuestos particulares pueden ser similares o distintos.

25.

Grupos típicos R incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, heptilo; decilo, dodecilo, octadecilo, fe-

30.

378968
- 19 -



nilo, tolilo, xililo, bencilo, fenetilo, naftilo, metilnaftilo, naftiletilo, difenilo, bencilfenilo, butilfenilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclohexilmetilo, cicloheptiletilo, metilcicloheptilo, etc.

5. Compuestos típicos peroxilos de la fórmula anterior, que se descomponen para dar el radical libre deseado, concretamente $\text{CH}_3\text{C}(\text{R})_2\text{O}$, incluyen varios diperoxidos y peróxidos mezclados. Ilustraciones específicas de éstos incluyen al peróxido de dicumilo, peróxido diterciario butílico, peróxido terciariobutil-cumílico, peróxido diterciarioamílico, peróxido terciariobutil-terciarioamílico, peróxido terciarioamil-cumílico, peróxido diterciario octílico, peróxido bis(1,1-difenil-etílico), peróxido bis(1,1-diciclohexil-etílico), peróxido bis(1-ciclohexil-1-metil-etílico), peróxido bis(1-fenil-1-etil-etílico), etc. Los peróxidos simétricos que tienen grupos idénticos a cada lado de las oxigenaciones peroxílicas son más fácilmente obtenibles y por consiguiente son preferibles. Sin embargo, cuando se dispone de peróxidos mezclados, es decir, peróxidos que tienen dos radicales diferentes $\text{CH}_3\text{C}(\text{R})_2\text{O}$ -, éstos pueden usarse muy satisfactoriamente.
- 10.
- 15.
- 20.

El catalizador peroxilo se usa ventajosamente en una proporción equivalente a 0,5-6 partes en peso de peróxido de dicumilo por 100 partes en peso de polímero.

25. Como los pesos moleculares de los diversos compuestos peroxilos varían, las proporciones requeridas para dar la misma proporción de grupos peroxilos o radicales libres se determinan por el peso equivalente. Por consiguiente, las proporciones de compuesto peroxilo requeridas para efectuar el curado o ritmo de curado deseado, se definen como
- 30.



la proporción equivalente a 1-7 partes en peso de peróxido de dicumilo. A veces se venden peróxidos comerciales en forma diluida, tales como "Dicup 40C". Estos pueden usarse, calculándose la proporción empleada de acuerdo con el contenido peróxido efectivo.

5. La proporción óptima de peróxido depende del porcentaje de unidades repetidas vinílicas contenidas en el polímero, requiriendo los polímeros de superior contenido vinilo menos catalizador dentro de los valores indicados y requiriendo los polímeros de inferior contenido vinilo, dentro de los citados valores de porcentaje, más compuesto peroxilo. Preferiblemente, se usarán de 0,5 a 3 partes de peróxido de dicumilo o proporción equivalente de otro compuesto peroxilo para polímeros que tengan un contenido de unidades repetidas vinílicas del 80 % ó más, siendo preferible de 3 a 5 partes de peróxido de dicumilo o proporción equivalente de otro compuesto peroxilo para polímeros que tengan un contenido vinilo del 60 al 80 %. Contenidos vinilos inferiores al 60 % no producen los resultados deseados de esta invención, incluso con mayores proporciones de peróxido.
- 10.
- 15.
- 20.

- Para un rápido curado, los polímeros se cargan con un elevado volumen de rellenos. Ventajosamente, se usará del 25 al 65 % en volumen de relleno y preferiblemente del 40 al 60 % en volumen. Proporciones inferiores de relleno tienen ordinariamente por resultado productos dotados de inferiores propiedades físicas y una fuerte tendencia a agrietarse durante la operación de moldeo. Adecuados rellenos incluyen sílice, amianto, alúmina, mica, feldespato, talco, arcilla, metal pulveri-
- 25.
- 30.

378968

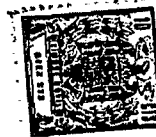
- 21 -



- zado, tal como aluminio, hierro, latón, cinc y similares, harina de madera, fibras celulósicas, negro de carbón, grafito, etc. La sílice es preferible y los otros rellenos inorgánicos enumerados le siguen en orden de preferencia. El tamaño de partícula del relleno está limitado solamente por consideraciones prácticas de mezclado y composición.
- 5.

- Para un máximo desarrollo de las propiedades deseadas, es conveniente añadir un agente para efectuar el acoplamiento entre el relleno y el polímero. Particularmente adecuados para este fin son los compuestos organosilanos, tales como n-(trimetoxisililpropil)etilendiamina $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)$, n-(dimetoximetilsililisobutil)etilendiamina $((\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2))$, γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano $(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$, viniltriclorosilano $(\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3)$, metilvinildiclorosilano $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2)$, viniltriacetoxisilano $(\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OOCCH}_3)_3)$ y γ -cloropropiltrimetoxisilano $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$.
- 10.
- 15.

- El polímero de esta invención, tal como queda definido por las específicas limitaciones anteriormente descritas con relación al porcentaje de unidades repetidas de grupos vinilos pendientes, peso molecular medio (M_v), porcentaje en peso de peso molecular superior a 10.000, porcentaje en peso de peso molecular superior a 2.000 y viscosidad en solución diluida, se considera nuevo de por sí. Además de sus diversos usos aquí descritos para composiciones de rápido curado en las que se usa un elevado porcentaje de relleno para evitar cuarteamientos y agrietamientos,
- 20.
- 25.



- el polímero de esta invención puede curarse nétamente en delgadas películas de un espesor no superior a 0,78 milímetros y preferiblemente no superior a 0,39 milímetros, cuando el calor se distribuye rápida y uniformemente en la operación de curado, y también en composiciones de moldeo curadas a temperatura inferior y ritmo de curado inferior, para evitar cuarteamientos y agrietamientos. Las películas, revestimientos y productos moldeados, preparados a partir de este material, incluso sin rollenador,
5. poseen una resistencia flexiva, dureza y resistencia química perfeccionadas y pueden usarse para varios fines, en los que son ventajosos unos revestimientos protectores o unas composiciones de resistencia flexiva, dureza y resistencia a los productos químicos y al calor superiores.
10. Para tales fines, el polímero de butadieno tiene de igual modo un 60 %, por lo menos, y preferiblemente más del 80 %, de la unidad repetida de butadieno con un grupo vinilo pendiente, presenta un peso molecular medio, medido por viscosidad, comprendido entre 12.500 y 100.000,
15. tiene por lo menos un 50 %, y preferiblemente un 90 % en peso por lo menos, del polímero con un peso molecular superior a 10.000 y presenta un 95 % en peso del polímero con un peso molecular superior a 2.000.
20. En las diversas operaciones de curado aquí descritas, con o sin relleno, se obtienen propiedades ventajosas cuando se consume o usa en el procedimiento de curado por lo menos un 50 %, y preferiblemente un 70 % por lo menos, de la insaturación total del polímero. La proporción de insaturación restante puede determinarse fácilmente por
25. análisis infrarrojo.
- 30.

378968-23 -



- Para obtener el íntimo mezclado de los polímeros con las grandes proporciones de relleno requeridas, es más práctico efectuar el mezclado mediante composición líquida o en solución. Para tales fines, es generalmente deseable producir los polímeros iniciales en medios disolventes. El disolvente preferido es una mezcla de tetrahidrofurano y hexano, variando las proporciones de cada uno de ellos de acuerdo con la microestructura deseada y con el peso molecular deseado en el polímero. Con polímeros de peso molecular superior o polímeros que tengan una viscosidad en solución diluida superior respecto a los valores indicados, se requiere más dilución para obtener una viscosidad mezclable. Por consiguiente, el uso de proporciones de disolvente mayores, afecta también a la economía implicada en la separación y recuperación del disolvente.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- La composición del relleno y polímero puede efectuarse en una mezcladora vertical cónica que efectúe una buena acción mezcladora. Para grandes cargas es preferible una mezcladora Baker-Perkins, pudiéndose usar también para este fin la mezcladora Bramley y otros tipos de mezcladoras de brazos dobles. En algunos casos, con proporciones relativamente pequeñas de relleno, el agitado a mano o con un agitador del tipo de hélice de laboratorio puede resultar adecuado. Con un elevado contenido de relleno, y particularmente con rellenos de elevada densidad, tales como sílice, es mejor mantener un nivel total de sólidos del 60 % aproximadamente (para un polímero de viscosidad en solución diluida de 0,3 a 0,4) para producir una viscosidad suficientemente elevada al objeto de evitar la
- 20.
 - 25.
 - 30.



sedimentación de la sílice.

- Después del mezclado en solución de los componentes, se separa el disolvente para evitar la gasificación o formación de burbujas a elevadas temperaturas de curado. Para composiciones rellenadoras, esto se realiza convenientemente mediante secado al vacío a temperatura ambiente o a temperaturas de hasta 50°C. Con laminados, la solución de resina se usa para impregnar un tejido y se deja secar al aire el disolvente a temperatura ambiente, para producir la "preimpregnación". También pueden usarse otros sistemas de secado adecuados.
- 5.
- 10.

- La técnica de mezclado en solución puede usarse en un sistema de un 100 % de sólidos, empleando como disolvente un líquido monómero copolimerizable, tal como estireno, viniltolueno, metacrilato de metilo, t-butiles-tireno, etc. En tales casos, resulta innecesario separar el disolvente, puesto que éste es copolimerizado con el polímero de butadieno en la operación de curado. El estireno terciario-butílico resulta ser particularmente interesante porque su elevado punto de ebullición permite el uso de curados a elevadas temperaturas sin formación de burbujas. Con polímeros que tengan un valor de viscosidad en solución diluida, de 0,2 a 0,4, el material puede mantenerse líquido conservándolo caliente. Sin embargo, los polímeros que tienen una viscosidad en solución diluida superior a 0,4, son ventajosamente manipulados en forma de solución hasta su composición.
- 15.
- 20.
- 25.

- El arte anterior atribuye las propiedades producidas por el curado de polibutadieno al desarrollo de estructuras cíclicas regulares. Sin embargo, en el procedi-
- 30.

378968

- 25 -



- miento de esta invención, se produce poca o ninguna ciclación durante el curado con peróxido de los polibutadienos vinílicos elevados. De hecho, los datos indican que una densidad de reticulación muy elevada es responsable de las propiedades perfeccionadas producidas de acuerdo con esta invención.
5. La densidad del polímero aumenta muy rápidamente al incrementarse el estado de curado, desde 0,89; sin ningún curado, a 0,99 aproximadamente, ascendiendo luego lentamente al valor límite de 1,00 aproximadamente. El valor de 0,99 corresponde a un índice de dilatación recíproca (g de polímero por g de tolueno) de 4, que se considera el mínimo grado de curado para obtener propiedades satisfactorias.
10. A una dilatación recíproca de 4, el peso molecular entre reticulaciones (Me) se calcula como de 107. A valores de dilatación recíproca superiores, el peso molecular entre enlaces transversales disminuye y se han observado valores tan bajos como de 55,2.
15. En contraste, un caucho bien curado tiene valores del orden de 6.000 a 8.000. Estos valores extraordinariamente bajos indican una densidad de reticulación muy elevada, que puede obtenerse sólo mediante algún tipo de reacción de polimerización que destruya los dobles enlaces. Los estudios infrarrojos confirman la pérdida de enlaces dobles.
20. Los estudios sobre dilatación realizados conjuntamente con el ritmo de descomposición del peróxido muestran que, con el uso de peróxido de dicumilo y un 93 % de vinil polibutadieno, el número de reticulaciones producidas por
- 25.
- 30.

378968₂₆



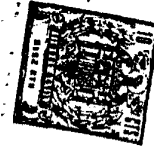
5. radical libre generado es del orden de 56 a 184. El número superior de reticulaciones por radical libre generado se obtiene con concentraciones inferiores de catalizador usado a temperaturas inferiores. Esta eficiencia es notablemente reducida al descenderse el contenido vinílico.

10. Los estudios realizados sobre un gran número de fuentes de radicales libres muestran que sólo los compuestos que inicialmente se descomponen en $R_2C(CH_3)O$. son eficaces para producir las elevadas densidades de reticulación requeridas. Se supone que estos radicales se descomponen en cetona y radicales metílicos, siendo estos últimos el catalizador efectivo.

15. Los estudios realizados sobre los productos obtenidos de acuerdo con esta invención muestran concluyentemente que se produce poca o ninguna ciclación durante el curado con peróxido de los polibutadienos vinílicos elevados. La cromatografía gaseosa pirolítica de un vinilpolibutadieno elevado, ciclado con ácido sulfúrico, proporciona un termograma entéramente diferente respecto a uno curado por el peróxido de acuerdo con la presente invención. Además, no se produjo ninguna diferencia en el termograma por variaciones en el estado de curado y sólo se observan diferencias muy ligeras como resultado de cambios en el contenido vinílico dentro de los valores indicados. La única conclusión razonable de estas observaciones es que una densidad de reticulación muy elevada es responsable de las propiedades perfeccionadas producidas por esta invención.

30. En los polímeros líquidos de muy bajo peso molecular usados en el arte anterior, el curado es relativamente

378968



- lento y el producto es extremadamente quebradizo, puesto que la rigidez deseada se obtiene sólo mediante un grado muy elevado de reticulación. Por otra parte, los polímeros sólidos de elevado peso molecular, por ejemplo superior a 55.000 y particularmente superior a 100.000, tipificados por los cauchos, y mostrados en el arte anterior como mezclados en equipo de composición "en seco", tienen una viscosidad muy elevada y una falta de fluidez que dificulta la impregnación con ellos de un laminado hasta el grado necesario para obtener una elevada resistencia y no son moldeables con un sistema de curado para desarrollar una red de reticulación rígida.
- 5.
- 10.

- El procedimiento de esta invención proporciona un proceso rápido, sencillo y económico para producir resinas termoendurecibles de elevada estabilidad térmica. También proporciona una buena capacidad de trabajado del polímero en la fase precurada y un fácil y preciso control de todo el proceso. El producto es tratado sin la eliminación de materiales volátiles y puede usarse con polímeros iniciales que poseen antioxidantes o estabilizadores.
- 15.
- 20.

- Evidentemente, la invención consigue sus resultados perfeccionados sobre la base de la combinación de las diferentes condiciones descritas, concretamente las proporciones de estructura vinílica en el polímero, el nivel de viscosidad de los polímeros iniciales, la distribución de pesos moleculares tal como queda definida, las proporciones de peróxido, y, en el caso de composiciones de rápido curado, la presencia de suficiente relleno para evitar cuarteamientos y agrietamientos, y la temperatura usada. Esta combinación de condiciones consigue un grado sustancial de reticulación en el polímero, produciendo así ri-
- 25.
- 30.



gidez y resistencia a los productos químicos y al calor.

-Composiciones de moldeo-

- Pueden prepararse composiciones de moldeo de acuerdo con esta invención de un tiempo de curado no superior a 4 minutos, y preferiblemente no superior a 1 minuto, que comprenden esencialmente (1) un polímero que tenga ventajosamente por lo menos un 40 % en peso, y preferiblemente un 70 % en peso por lo menos, de butadieno, y una viscosidad en solución diluida del orden de 0,10 a 0,7, y preferiblemente de 0,3 a 0,6, teniendo por lo menos un 50 % en peso, y preferiblemente un 90 % por lo menos del polímero un peso molecular mínimo de 10.000 y teniendo un 95 % como mínimo del polímero un peso molecular de 2.000 por lo menos, y consistiendo como mínimo un 80 % en peso del butadieno presente en el polímero en unidades repetidas de butadieno de tipo vinilo, y (2) de 0,5 a 6 partes en peso, y preferiblemente de 1 a 5 partes por 100 partes en peso, de polímero, de un compuesto peróxido de fórmula $\text{CH}_3\text{C}(\text{R})_2\text{O}-\text{OC}(\text{R})_2\text{CH}_3$ y del 25 al 65 % en volumen, y preferiblemente del 40 al 60 % en volumen, basado en el volumen combinado de polímero, compuesto peroxilo y relleno, de un material de relleno sustancialmente inerte a la reacción de polimerización.

- Las composiciones de moldeo pueden usarse ventajosamente en técnicas de moldeo por compresión, transferencia e inyección. Para los respectivos tipos de operación de moldeo, los valores de viscosidad en solución diluida más específicamente definidos para el polibutadieno, son de 0,19 a 0,7 y preferiblemente de 0,3 a 0,6 para el moldeo por compresión; de 0,19 a 0,6, y preferiblemente de

378968



- 0,2 a 0,4, para moldeo por transferencia, y de 0,3 a 0,7 y preferiblemente de 0,3 a 0,4, para moldeo por inyección. Los correspondientes valores de pesos moleculares son de 12.500 a 55.000 y preferiblemente de 22.000 a 52.000;
5. para el moldeo por compresión, de 12.500 a 52.000, y preferiblemente de 13.500 a 31.500, para el moldeo por transferencia y de 22.000 a 55.000, y preferiblemente de 22.000 a 31.000, para el moldeo por inyección. Los valores de viscosidad en solución diluida preferidos se determinan sobre un contenido en relleno de 400 partes de sílice por 100 partes de resina. Con menos relleno e con diferentes tipos de rellenos, los valores de viscosidades preferidos pueden elevarse algo, pero permaneciendo dentro de la amplia gama especificada.
- 10.
15. La presencia del relleno tal como aquí se describe, permite un ciclo de curado muy corto, que representa una de las ventajas principales de esta invención. Si el relleno no se usa en las proporciones indicadas, y se utiliza la misma temperatura para el curado aquí definida, el
20. polímero, se cura rápidamente, produce en general un material cuarteado o agrietado y con frecuencia genera calor tan rápidamente que causa el chamuscado del polímero. El uso del relleno modera los efectos del calor generado, de modo que puede usarse un ciclo de curado muy corto sin correr el riesgo de que se produzcan estos efectos indeseables.
- 25.
- 30.

Así, seleccionando las condiciones descritas para esta invención, es posible obtener una composición de moldeo resinosa dotada de buenas propiedades de flujo y de rápidos ciclos de curado y fraguado, para producir resi-

378968

- 30 -



- de
nas dotadas de una combinación/muy buenas propiedades, tales como buena resistencia química y térmica, elevada resistencia a la distorsión por calor, excelentes propiedades eléctricas y baja absorción de agua. Mediante un cuidadoso control de una serie de condiciones, incluyendo la viscosidad en solución diluida o peso molecular, porcentaje de unidades repetidas de butadieno de tipo vinílico y proporciones de compuesto peroxilo y de relleno, es posible curar estas composiciones de moldeo en un tiempo muy corto, en cualquier caso inferior a 4 minutos y en muchos casos inferior a 2 minutos, siendo en determinados casos inferior a 1 minuto, para dar productos moldeados de una variedad de propiedades excelentes. El tipo y proporciones de peróxido, las proporciones de relleno, viscosidad en solución diluida, etc., son como se describieron anteriormente.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como queda dicho, la elevada contracción y exotermia de la reacción de curado requieren la presencia de un relleno para evitar agrietamientos y otros efectos nocivos. Como relleno para este fin, es preferible la sílice. Presenta la ventaja de un costo muy bajo y unas propiedades físicas muy buenas para este objeto. Otros materiales particularmente adecuados como rellenos incluyen la alúmina, mica, feldespato, talco, amianto, arcilla, metal pulverizado, tal como aluminio, hierro, latón, cinc y similares, negro de carbón, grafito, harina de madera, fibra celulósica, etc. La fibra de vidrio como tal o en forma de tela o esterilla de vidrio, se considera también un adecuado relleno, como se describe más adelante. En muchos casos, es deseable un agente de acoplamiento para pro
- 20.
- 25.
- 30.

378968



- 31 -

porcionar propiedades óptimas. El agente de acoplamiento, tal como un compuesto organosiloxano, ayuda mediante la formación de un enlace entre el relleno, tal como sílice, y la resina.

5. -Versiones específicas de la invención-

Mediante los siguientes ejemplos se ilustran varios métodos de realización de la invención. Estos ejemplos se destinan simplemente a ilustrar la invención y no a limitar en modo alguno la manera en que puede practicarse. Las partes y porcentajes indicados en ellos y a todo lo largo de la descripción, salvo indicación en contra, son en peso.

Ejemplo I

15. Se realizó una serie de experimentos para ofrecer una información fundamental sobre la resina o polímero "neto" o sin rellenar. Como la resina sin rellenar se agrieta o cuartea tras el rápido curado efectuado a las temperaturas empleadas, los materiales moldeados se producen extremadamente delgados, concretamente de 0,4 milímetros.

20. Si se moldean mayores espesores, tales como de 2,54 milímetros realizado en el ejemplo II, los curados rápidos producen generalmente piezas de moldeo agrietadas. Las respectivas composiciones resinosas se preparan como sigue: se introducen 13,3 g de solución en hexano que

25. contiene un 75 % de polibutadieno, en un vaso. El polibutadieno posee el contenido vinílico y la viscosidad en solución diluida que se indican en la siguiente tabla. A esta solución se añade la cantidad deseada de peróxido de dicumilo disuelto en cloroformo. La cantidad se indica

30. como partes por cien de resina o polímero (p.c.). Después

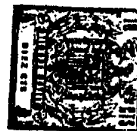


- de mezclar bien, se eliminan el hexano y el cloroformo a temperatura ambiente, aplicando un vacío de 0,1 mm Hg durante 4 horas por lo menos. La resina catalizada y se
5. cada es prensada luego en un molde que contiene nueve cavidades adaptadas para la retirada individual de las respectivas muestras curadas después de diferentes tiempos de calentamiento. Cada una de las cavidades tiene un diámetro de 31,75 milímetros. Las piezas de molde se producen aproximadamente a una presión de 7,73 kg/cm², para
10. dar un espesor de 0,4 milímetros, curándose a las temperaturas indicadas. El tiempo de curado de la resina neta (o sin rellenar) y las diversas condiciones se indican a continuación en las tablas I a Ic. Cada una de las resinas ensayadas tiene un peso molecular medio del orden de
15. 20.000 a 30.000 y tiene mas de un 95 % de peso molecular superior a 10.000.

T A B L A I

% vinilo (VSD = 0,35-0,40)	Peróxido de dicumilo(per)	Temp. °C.	Tiempo total de curado [§] (minutos)
23,4	2	145	Muy elevado
43,2	2	145	150
65,0	2	145	55
93,0	2	145	37

[§] El tiempo total de curado se define como el tiempo requerido para obtener un valor de dilatación recíproca (g de polímero/g de tolueno) de 4).



378968

T A B L A I a

% vinilo (VSD = 0,34-0,40)	Peróxido de di- cumilo (pcr)	Temp. °C.	Tiempo total de curado (minutos)
23,4	2	175	Muy elevado
43,2	2	175	100
65,0	2	175	7,8
93,0	2	175	4,2 ^{***}

*** Rápido curado obtenido sobre una pieza de moldeo muy delgada (0,4 milímetros) para reducir el agrietamiento. Si se usa el espesor (2,54 milímetros) del ejemplo II, para una resina neta se produce generalmente agrietamiento).



T A B L A Ib

% vinilo (VSD=0,35-0,40)	Peróxido de di- cumilo (por)	Temp. °C.	Tiempo total de curado* (minutos)
65,0	8	175	2,3**
93,0	8	175	1,5**

** Vease nota al pie de la tabla Ia).

- El índice de dilatación recíproca a que se hace referencia anteriormente, se determina como sigue: se colocan individualmente muestras de polímero curadas, preparadas como se describe en el ejemplo I, en vasos de 100 ml que contienen 90 cm³ de una solución en tolueno al 0,2 % de fenil-beta-naftilamina. Se cubre cada vaso para evitar la pérdida de tolueno y se calienta durante 16 horas por lo menos sobre un baño de vapor de agua a unos 80°C.
5. Al cabo de este tiempo, se retiran los vasos del baño y se dejan enfriar a temperatura ambiente. Después de reposar a 25°C durante 2 horas por lo menos, las muestras polímeras son separadas rápidamente del tolueno, secadas con papel secante y pesadas. Esto debe hacerse en 15 segundos aproximadamente. El peso resultante se considera el peso dilatado de la muestra. El peso en seco se obtiene secando la muestra dilatada a 120°C bajo vacío de 0,15 mm Hg durante 2 horas por lo menos, antes del pesado. El índice de dilatación recíproca se calcula dividiendo el peso en seco de la muestra por el peso de tolueno absorbido en la dilatación.
- 10.
- 15.
- 20.

Se ha observado que un índice de dilatación recíproca de 4 ó más indica que por lo menos se ha consumido

378968

- 35 -



- un 50 % de la saturación en polibutadieno, que es el límite inferior para los fines de esta invención. Esto corresponde a la formación de una reticulación por lo menos entre cadenas polímeras lineales de polibutadieno por cada dos unidades repetidas de butadieno en la cadena. La desaparición o consumo del 70 % por lo menos de la insaturación es preferible y equivale aproximadamente a una reticulación para un promedio de 1,5 de dichas unidades repetidas. El porcentaje de insaturación y por consiguiente la reticulación relativa puede determinarse también mediante análisis infrarrojo.

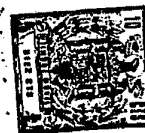
Ejemplo II

- Se mezcla en una mezcladora Baker-Perkins de 3,78 litros, la siguiente formulación. El orden de adición es preferiblemente el indicado a continuación, aunque tal orden no es crítico.

Solución en hexano de un polibutadieno que tiene un contenido vinílico del 88% y una VSD de 0,38, en una concentración de un 65 % de polímero ^x	167 partes
Sílice (200 mallas)	400 partes
Peróxido de dicumilo (40% activo)	3,75 partes
Estearato cálcico	3,0 partes
Vinil-triacetoxi-silano	3,0 partes

^x Contiene más de un 95 % con peso molecular superior a 10.000.

- Después de añadirse el último ingrediente, se continúa la agitación durante 15 minutos a 100 rpm. La mezcla resultante se seca durante 16 horas en un horno al vacío a 50°C y a 1 mm Hg de presión para separar el disolvente. Esto deja una pasta plana similar a la masilla, ca



- paz de cortarse o configurarse a mano a temperatura ambiente o ligeramente superior. Se efectúan moldeos por compresión de este material por medio de una prensa Wabash de 75 toneladas y un molde manual del tipo instantaneo sencillo,
5. usando una temperatura de 177°C , una presión de 15 toneladas en un ariete de 152 milímetros ($79,6 \text{ kg/cm}^2$) y un tiempo de curado de 2 minutos. Las propiedades mecánicas de las piezas de moldeo se comprueban en un ensayador Instron Modelo TT-C. Las propiedades típicas de un producto moldeado por compresión, preparado de acuerdo con el procedimiento anterior y dotado de unas dimensiones de $25,4 \times 16,2 \times 2,5$ milímetros, se indican a continuación en la tabla II. Además, los valores usados para trazar las diversas curvas de las figuras 1, 2, 3 y 4 se obtienen usando el procedimiento anterior.
- 10.
- 15.

T A B L A II

PROPIEDADES TÍPICAS DE LA RESINA DE MOLDEO FOR-1261 RELLENA DE SILICE Y MOLDEADA POR COMPRESION.

<u>Propiedad</u>	<u>Método de ensayo</u>	
Resistencia a la flexión	ASTM D790	703,1 - 914 kg/cm^2
Módulo de flexión	ASTM D790	91,4 - 105,5 $\times 10^3 \text{ kg/cm}^2$
Dureza Rockwell	Escala E	90 - 100
Resistencia a los impactos	ASTM D256	4,25 - 5,1 kg/metro
Peso específico	---	2,05
Distorsión por calor a $18,5 \text{ kg/cm}^2$	ASTM D648	$> 260^{\circ}\text{C}$
Inflamabilidad	ASTM D635	Incombustible
Resistencia dieléctrica	ASTM D149	> 1000 voltios/ $0,0254$ milímetros

378968



- 37 -

TABLA II (continuación)

<u>Propiedad</u>	<u>Método de ensayo</u>	
Constante dieléctrica, 1000 Hz	ASTM D150	2,2
Factor de disipación 1000 Hz	ASTM D150	0,002-0,008
Resistencia al arco	ASTM D495	202 segundos
Resistividad volumétrica, R.T.	ASTM D257	1,2-1,5 x 10 ¹⁵ Ohmios
Factor de pérdida	D150	0,005
Contracción en el molde	---	1,5 %

Se exponen muestras moldeadas similares a una serie de reactivos durante un mes a temperatura ambiente, sin ningún cambio medible en resistencia a la flexión, módulo de flexión o dureza, usando los siguientes productos químicos:

5. Tolueno Acido nítrico fumante rojo
- Ciclohexanona Acido nítrico concentrado
- Dimetil-sulfona Acido nítrico diluido
- Queroseno Acido clorhídrico concentrado
10. Dimetil-formamida Acido acético glacial
- Tetrahidrofurano Bromo
- Tetracloroetileno Hidróxido sódico al 50 %
- Clorobenceno m-Cresol
- Formalina Agua

15. La exposición al ácido sulfúrico concentrado tiene por resultado solamente ligeros cambios de propiedades.

-Composiciones para moldeo por transferencia-

Las propiedades de flujo que son importantes con relación a resinas adecuadas para el moldeo por transferencia



- cia, son profundamente afectadas por los cambios en el peso molecular. Se observa que polímeros del tipo aquí definido que tienen una viscosidad en solución diluida de 0,2 a 0,6 y preferiblemente de 0,25 a 0,4, son particularmente adecuados para el moldeo por transferencia usando un relleno como el aquí descrito, sin ningún precalentamiento y con una presión de moldeo de $59,7 \text{ kg/cm}^2$ y a 175°C . Las presiones de moldeo son ventajosamente del orden de $14,0$ a $140,6 \text{ kg/cm}^2$ y las temperaturas de moldeo del orden de 120 a 200°C . La figura 2 muestra dos curvas trazadas, una a 150°C y la otra a 177°C , para ensayos de flujo en espiral ENMI-16, efectuados sobre un polímero usado en el moldeo por transferencia y producido de acuerdo con esta invención, en cuyas curvas el flujo en milímetros se traza contra la temperatura y kilos por centímetro cuadrado para una resina producida de acuerdo con el procedimiento del ejemplo II. El ensayo de flujo en espiral se realiza como se describe en "Society of the Plastics Industry, Inc., Epoxi Molding Material Institute, 250 Park Avenue, New York, New York 10017". En el ejemplo III se ofrece un procedimiento típico de moldeo por transferencia.

Ejemplo III

- Una resina preparada de acuerdo con el procedimiento del ejemplo II, usando un polibutadieno de una viscosidad en solución diluida de 0,30, con más de un 95 % de peso molecular superior a 10.000 y un contenido vinílico del 92 %, es moldeada en una prensa de transferencia Stokes de 50 toneladas, usando una velocidad de transferencia de 15 segundos aproximadamente y una presión de transferencia

378968

- 39 -



cia de 180 kilos, así como una temperatura de curado de 177°C, con un ciclo de curado de 2 minutos. Las piezas resultantes de moldeo presentan las siguientes propiedades:

5.	Resistencia a la flexión (kg/cm ²)	914 - 984
	Módulo de flexión (kg/cm ²)	91,4-103,7 x 10 ³
	Resistencia a la tensión (kg/cm ²)	457 - 569
	Módulo de tensión (kg/cm ²)	38,6-49,2 x 10 ²
	Resistencia a la compresión (kg/cm ²)	1406-1758
10.	Módulo de compresión (kg/cm ²)	31,6-35,1 x 10 ²
	Dureza Rockwell E	70 - 80

-Composiciones resinosas moldeadas por inyección-

Las composiciones resinosas adecuadas para el moldeo por inyección de acuerdo con la práctica de esta invención, emplean ventajosamente un polímero de butadieno del tipo aquí descrito, dotado de una viscosidad en solución diluida de 0,3 a 0,7. Con valores inferiores a 0,3, la baja viscosidad crea problemas de reflujo, puesto que el ritmo de curado puede controlarse en la práctica de esta invención mediante una selección adecuada del peso molecular, porcentaje de unidades repetidas vinílicas y proporción de compuesto peroxilo.

La capacidad de flujo es fundamental para el moldeo por inyección y esencialmente una función del peso molecular para un polímero particular. Sin embargo, para resinas termoendurecibles, el deseo de operar con el ciclo más rápido posible atenta contra la capacidad de flujo y a veces dicha capacidad es de hecho controlada por el comienzo del curado. El ritmo de éste puede controlar-



- se dentro de una amplia gama ajustando la concentración de unidades repetidas de vinilo o el nivel de compuesto peroxilo. Como el problema de "gasificación" aparece a concentraciones especialmente elevadas de compuesto peroxilo, con frecuencia es deseable mantener ciclos cortos de curado mediante el uso de contenidos de unidades repetidas vinílicas superiores. En el ejemplo IV se describe un procedimiento de moldeo por inyección típico.
- 5.

Ejemplo IV

10. Se usa una máquina New Britain de tornillo alternativamente desplazable y de 75 toneladas para el moldeo por inyección de una resina similar a la empleada en el moldeo por transferencia del ejemplo III, con el uso de un "embutidor" para introducir forzámente la resina de
15. consistencia similar a la masilla en el tornillo de la máquina. Se usa una temperatura en el cilindro de $76,7^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, variándose los tiempos de inyección entre 2 y 15 segundos, y los tiempos de ciclo entre 5 segundos solamente y 2 minutos, a temperaturas del molde de 177 a
20. 160°C . Un ciclo "típico" es de 20 segundos a 166°C de temperatura del molde. Se obtienen excelentes resultados con el moldeo por inyección. Se consiguen resultados análogos cuando se usan otros polímeros que tengan varias viscosidades en solución diluida, de 0,3 a 0,7, con más de un
25. 90 % de peso molecular superior a 10.000 en cada caso.

-Laminación de composiciones resinosas-

- Las resinas producidas de acuerdo con el procedimiento de esta invención son particularmente adecuadas para su uso en laminados, virtualmente con cualquier tipo de material de refuerzo básico, tal como tejido o esterilla
- 30.

378968

- 41 -

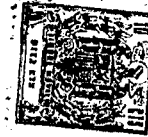


- de fibra de vidrio, arpillera, lino, algodón, nylon, poliéster, grafito, boro, fibra de amianto, papel y similares. También pueden incorporarse en la resina rellenos desmenuzados, tales como sílice, alúmina y polvos metálicos, con buena retención de la resistencia e interesantes efectos decorativos.
- 5.

- Se obtienen propiedades eléctricas superiores, dureza elevada, excelente resistencia química y estabilidad térmica, muy baja absorción de agua y elevada distorsión por calor (superior a 260°C). También se obtienen una resistencia y módulo de flexión muy buenos. La baja densidad resultante, junto con una elevada tolerancia para los rellenos, proporciona particulares ventajas económicas.
- 10.

- El procedimiento preferido para la preparación de laminados consiste en preimpregnar el tejido, esterilla o papel de refuerzo con la resina. Es particularmente adecuada la esterilla o tejido de fibra de vidrio. Ventajosamente, la esterilla o tejido de vidrio se trata con un acabado comercial del tipo de silano, para una adherencia óptima.
- 15.
- 20.

- La resina es ventajosamente aplicada al material de refuerzo en forma de una solución en hexano. La viscosidad y el contenido en sólidos de la solución se ajustan fácilmente añadiendo más hexano o uno de una serie de disolventes compatibles. La resina puede extenderse también con un monómero curable con peróxido, tal como estireno, viniltolueno, metacrilato de metilo y similares, y tales monómeros pueden usarse también para sustituir una parte o la totalidad del disolvente. El tercio-butilestireno de
- 25.
- 30.



- elevado punto de ebullición ha resultado ser particularmente ventajoso cuando han de usarse curados a elevadas temperaturas y bajas presiones. Los sistemas extendidos con monómeros pueden "fraguarse" a temperatura ambiente y formarse luego y postcurarse en una segunda operación, si se desea. El ejemplo V es un procedimiento típico de laminación con resinas de esta invención.

Ejemplo V

- Se impregna un lienzo de vidrio de textura 181 (con acabado Hess-Goldsmith 565) mediante inmersión en una solución en hexano de la resina producida en el ejemplo II, cuya solución posee un contenido en sólidos resinosos del 20 %, un tiempo de gelificación resinosa de 22 segundos y una viscosidad de la resina de 100 cps a 25°C. Al retirarse del baño impregnador, se pasa el tejido a través de rodillos presionadores para separar el exceso de líquido. La preimpregnación húmeda se deja secar al aire durante 1 hora a temperatura ambiente, seguido de 10 minutos a 100°C en un horno de aire en circulación. Se cortan 12 piezas, de tamaño correspondiente a un molde de presión positiva, y se apilan para formar un intercalado de 12 capas con piezas alternas en posición de cara a cara y dorso a dorso, todas ellas con la urdimbre en la misma dirección. Luego se coloca dicho intercalado en el molde de presión positiva y se cura a 177°C durante 3 minutos a 14,0 kg/cm². Una serie de laminados producidos de acuerdo con este procedimiento presentan las siguientes propiedades típicas.

378968



- 43 -

Densidad	1,8-1,90
Dureza Barcol	58-60
Resistencia a la flexión (kg/cm ²)	4570-5273
Impacto Izod (con muesca)	2,72-2,99 kilogrametros
Contenido resinoso	21-23 %
Absorción de agua (24 horas a 25°C)	0,1 %
Cambio de color	Ninguno
Retención de la resistencia a 260°C	65 %
Retención de la resistencia después de 16 horas a 260°C	65 %

Ejemplo VI

Se repite el procedimiento del ejemplo V, con la excepción de que se omite la operación de "exprimido" del citado ejemplo y se usan láminas de esterilla densa de fibra de vidrio. En este caso, las propiedades típicas son las siguientes:

Densidad	1,75-1,80
Dureza Barcol	50-55
Resistencia a la flexión (kg/cm ²)	1469-2109
Módulo de flexión (kg/cm ²)	112,5-140,6 x 10 ³
Impacto Izod (con muesca)	2,17-2,72 kilogrametros
Contenido resinoso	27-33 %
Retención de la resistencia a 260°C	70 %
Retención de la resistencia después de 16 horas a 260°C	70 %

Ejemplo VII

Se repite el procedimiento del ejemplo II una serie de veces, usando individualmente en lugar del peróxido de dicumilo, un peso equivalente respectivo de peróxido



378968

do ditercio-butílico, peróxido ditercio-amílico, peróxido bis(1,1-difenil-etílico) y peróxido bis(1,1-diciclohexil-etílico).

5. En cada caso, se observan mejoras análogas en el ritmo de curado, junto con excelentes propiedades físicas en los productos moldeados.

Ejemplo VIII

10. Se repite el procedimiento del ejemplo II una serie de veces, usando individualmente, en lugar del polibutadieno de dicho ejemplo, los siguientes polímeros, cada uno de ellos con más de un 95 % de peso molecular superior a 10.000:

15. (a) Polibutadieno; peso molecular, 40.000, 90 % de estructura vinílica en las unidades repetidas de butadieno;

(b) Copolímero del 90 % de butadieno y 10 % de estireno; peso molecular, 50.000 y 86 % del contenido butadiénico en la estructura de unidades repetidas vinílicas;

20. (c) Copolímero del 80 % de butadieno, 10 % de estireno y 10 % de vinyl-naftaleno; peso molecular de 55.000 y 93 % del butadieno en la estructura de unidades repetidas de tipo vinílico.

25. En cada caso, se observan mejoras similares en el ritmo de curado, junto con excelentes propiedades físicas en los productos moldeados.

Ejemplo IX

30. Se repite el procedimiento del ejemplo II una serie de veces, usando individualmente, en lugar del relleno de sílice, un peso igual, respectivamente, de partículas de alúmina, mica, feldespato, talco, amianto, poli-

378968



etileno, negro de carbón y grafito. Se observan igualmente mejoras en el ritmo de curado en cada caso.

Ejemplo X

5. Se repite el procedimiento del ejemplo II una serie de veces, usando en lugar del estearato cálcico, un peso igual, individualmente, de estearato de cinc, estearato de magnesio y laurato de calcio, con resultados similares. Estos son auxiliares de tratamiento y no son esenciales para la reacción.
10. De igual modo, cuando se sustituye el triacetoxisilano por pesos equivalentes, respectivamente, de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano y γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, se obtienen resultados similares.
15. Aunque se han descrito detalladamente ciertos aspectos de esta invención con relación a varias versiones de la misma, resultará por supuesto evidente que pueden efectuarse otras modificaciones dentro del espíritu y ámbito de aquella, no pretendiéndose limitarla a los exactos detalles mostrados, salvo cuando sean definidos en
20. las siguientes reivindicaciones.

N O T A

25. Describida 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 Norteamérica, con fecha 24 de abril de 1969, bajo el número 818.971, acogiéndose por
30. lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Inter-

A large, stylized handwritten signature in black ink, located in the bottom left corner of the page.

378968



nacionales 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, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS DURAS; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1.- Procedimiento para la preparación de resinas duras, y de rápido-curado, de perfeccionada resistencia térmica y química, incluyendo la resistencia al hinchamiento en tolueno, caracterizado porque las etapas de

10.

preparar una mezcla sustancialmente uniforme de: (a) 100 partes en peso de un polímero de butadieno que tiene una viscosidad intrínseca correspondiente a un peso molecular medio de 12.500 a 55.000, teniendo por lo menos

15.

un 50 % en peso del polímero un peso molecular de 10.000 por lo menos y un 95 % en peso del polímero, por lo menos, un peso molecular de 2.000 por lo menos, siendo como mínimo un 80 % de las unidades repetidas butadiénicas del mismo de estructura vinílica pendiente, y (b)

20.

un peroxi compuesto descomponible en el rango de temperatura usado, que tiene una estructura representada por la fórmula $CH_3C(R)_2O-OC(R)_2CH_3$, en la que R representa un radical arilo o alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, siendo la proporción de dicho peroxi compuesto

25.

equivalente a 0,5 - 6 partes en peso de peróxido de dicumilo, y calentar dicha mezcla a una temperatura de 120°C a 216°C durante un período mínimo de 20 segundos, comprendiendo dicho butadieno por lo menos 40 % en peso de unidades butadieno repetidas y el resto de dicho polímero comprende esencialmente unidades repetidas de un

30.

comonómero aromático alquénico que no tiene más de 20

POOR
QUALITY



378968

átomos de carbono, relacionado de entre un vinil-benceno o isopropenil-benceno, naftaleno o difenilo o derivados nucleáramente sustituidos de los mismos, en los que los grupos derivados son radicales elegidos de entre alquilos, aralquilos, cicloalquilos o cloro.

5.

2.- Procedimiento para la preparación de resinas duras, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10.

Esta Memoria consta de 47 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 SET. 1972

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY.-

I. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmados L. García Fernández

**POOR
QUALITY**

378968

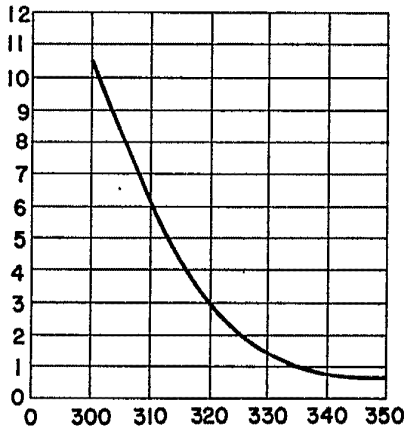


FIG. 1

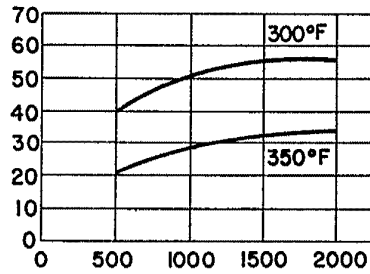


FIG. 2

ESCALA VARIABLE

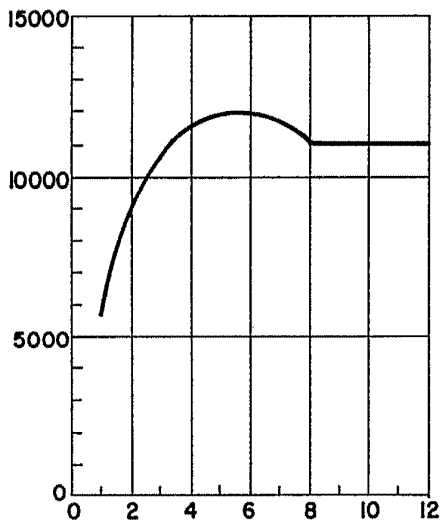


FIG. 3

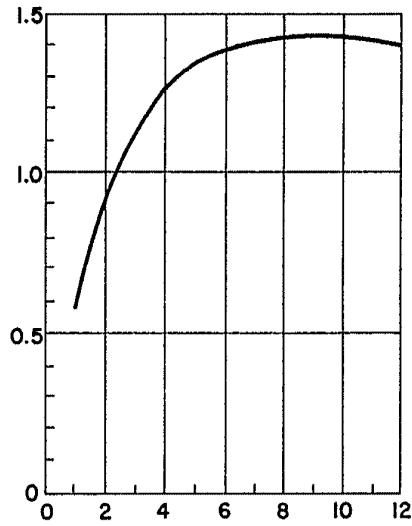


FIG. 4

14 SET. 1972

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

por Firmado L. Gasia Fernández

[Handwritten signature]

378988

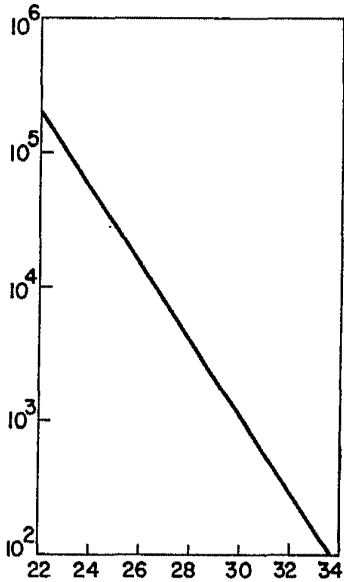


FIG. 5

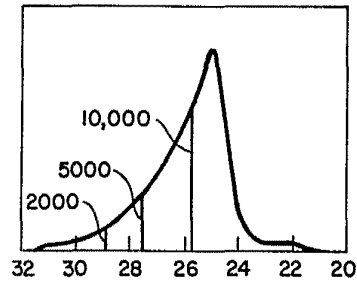


FIG. 6
ESCALA VARIABLE

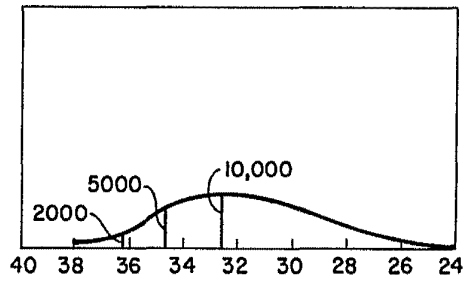


FIG. 6

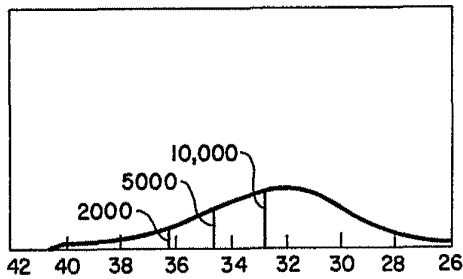


FIG. 7

Madrid 14 SET. 1972

J. GOMEZ ACEBO Y MUDET
p. p. Firmados L. Goetz Fernández

378968

14 SET 1972



ESCALA VARIABLE

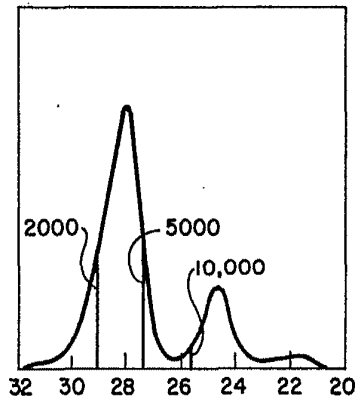


Fig. 9

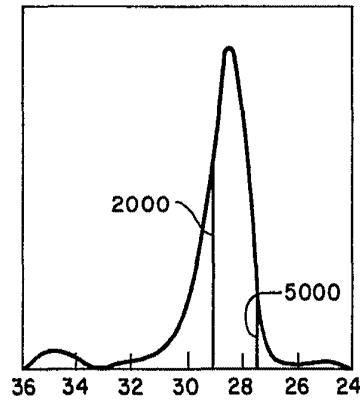


Fig. 10

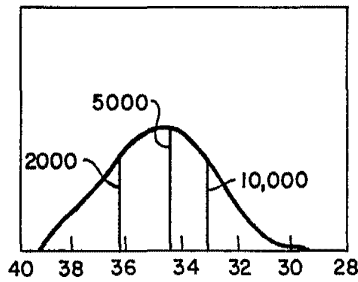


Fig. 11

14 SET. 1972

Madrid

L. COMEJALBA Y MOJER

Ediciones L. Comejalba y Mojer

Comejalba