



5 La presente invención se refiere a nuevos di-
peróxidos orgánicos, y más en particular a nuevos diperó-
xidos orgánicos que tienen doble función peroxídica, y --
se refiere al uso de estos diperóxidos orgánicos en la --
reticulación de plastómeros y en la vulcanización de elas-
tómeros.

10 Las expresiones "reticulación" y "vulcanización"
son sinónimas; sin embargo, en general, para los plastó-
meros (polietileno, polipropileno) se usa el término "re-
ticulación", mientras que para los elastómeros (caucho --
de butilo, neopreno, caucho acrílico, caucho de silicona,
copolímeros de etileno-propileno, butadieno-estireno) se
15 usa el término "vulcanización".

Es sabido que los plastómeros pueden ser reti-
20 culados por radiación con electrones acelerados, o median-
te mezcla con sustancias capaces de liberar radicales; . -
este último método parece ser actualmente el más desarro-
llado y usado.

Entre las diversas sustancias capaces de libe-
rar radicales, han resultado ser particularmente adecua-
dos los compuestos orgánicos de naturaleza peroxídica, --
los cuales, debido a esta propiedad, son útiles como - -
25 agentes de reticulación para polímeros, y como agentes de
vulcanización para elastómeros.

Sin embargo, no todos los compuestos que tienen
naturaleza peroxídica pueden ser usados en la reticula-
ción llevada a cabo mediante el método antes mencionado.-
30 De hecho, algunos tipos de peróxidos, tales como, por - -

30 M

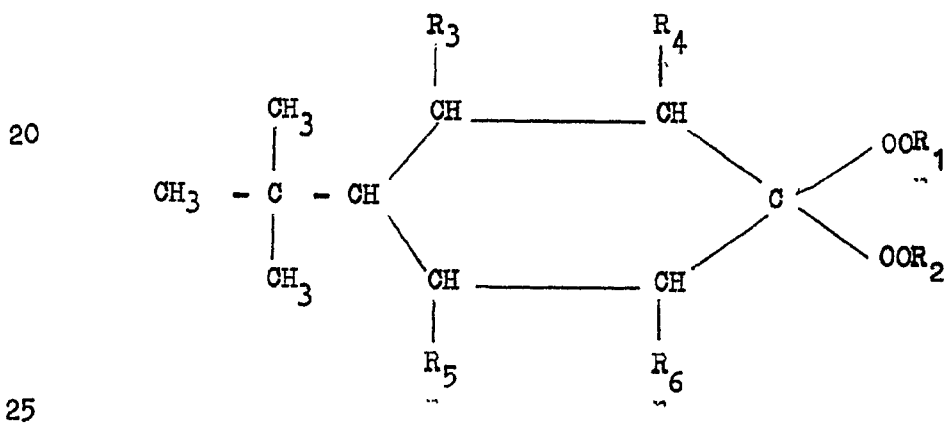


ejemplo, el peróxido de benzoflío, muestran considerables dificultades de tratamiento debidas a la tendencia a descomponerse, algunas veces incluso violentamente, a la temperatura de uso.

5 Otros peróxidos, a la temperatura de incorporación del polímero, tienen una vida media demasiado corta, y por tanto originan cierto grado de reticulación previa, ya durante la fase de mezclado.

10 Un objeto de la invención es proporcionar un tipo concreto de nuevos peróxidos que tienen buena estabilidad y baja volatilidad, particularmente interesantes tanto para reticulación de plastómeros como para vulcanización de elastómeros.

15 La presente invención se refiere a una nueva serie de peróxidos orgánicos que tienen doble función peroxídica, y están comprendidos en la fórmula general:



30 donde R₁ y R₂ se eligen del grupo que consta de un radical alcohilo, arilalcohilo, cicloalcohilo, arilcicloalcohilo, el cual radical puede estar sustituido con alcohol o halógeno, preferiblemente grupos alcohilo terciarios

380226



rios tales como, por ejemplo, terc-butilo, terc-amilo, -
cumilo; y donde R_3 , R_4 , R_5 y R_6 se eligen del grupo que -
consta de hidrógeno, halógenos, grupos amino, radicales -
alcoholo, radicales alcoxi o radicales carboalcoxi, radi-
cales arilalcoholo, cicloalcoholo, arilcicloalcoholo, - -
que pueden estar sustituidos con alcoholo o halógeno.

Son ejemplos de compuestos de la fórmula gene-
ral antes citada:

- a) 1,1-di-(terc-butilperoxi)-4-terc-butilciclo-
hexano
- b) 1,1-di-(cumilperoxi)-4-terc-butilciclohexa-
no
- c) 1,1-di-(terc-butilperoxi)-2-amino-4-terc-bu-
tilciclohexano
- d) 1,1-di-(terc-butilperoxi)-2-bencil-4-terc-bu-
tilciclohexano
- e) 1,1-di-(terc-butilperoxi)-2-cloro-4-terc-bu-
tilciclohexano
- f) 1,1-di-(terc-butilperoxi)-2,2-dimetil-4-terc-
-butilciclohexano
- g) 1,1-di-(terc-butilperoxi)-2,4-di-(terc-butil)
-ciclohexano
- h) 1,1-di-(terc-butilperoxi)-2-etil-4-terc-bu-
tilciclohexano.

Los diperoxidos según la invención tienen las -
desusadas propiedades de poseer una temperatura de des- -
composición relativamente alta, y buena estabilidad y ba-
ja volatilidad a temperaturas mayores que la temperatura
ambiente.

Estas propiedades permiten incorporar homogé- -

380226

30 MAY 1940
PATENT OFFICE
WASHINGTON
D.C.

neamente estos compuestos tanto en polímeros termoplásticos como en elastómeros, sin originar fenómenos secundarios molestos.

5 Según otro aspecto de la invención, particularmente interesante, se ha hallado que los diperoxidos de la invención actúan como excelentes agentes de reticulación para plastómeros, y como agentes de vulcanización para elastómeros saturados.

10 El uso de dichos diperoxidos como agentes de reticulación está facilitado por su fácil aptitud para el mezclado con los polímeros, particularmente en polietileno, en el cual mejora la resistencia mecánica a altas temperaturas, reduce la fragilidad en frío y la solubilidad en hidrocarburos alifáticos y aromáticos, incluso cuando está clorado.

15 Además, también se aumenta la resistencia del polímero a la luz, y la resistencia al envejecimiento e intemperie.

20 Según la invención, la reticulación se efectúa a una temperatura comprendida entre 100 y 200° C, preferiblemente entre 145 y 165° C, a una presión comprendida entre 50 y 200 kg/cm², durante periodos de 5 a 60 min, preferiblemente durante periodos comprendidos entre 10 y 30 min.

25 La concentración del peróxido, en peso, está comprendida entre 0,5 y 10 %, pero preferiblemente entre 2 y 5% respecto al plastómero.

30 La vulcanización según la invención se efectúa a una temperatura comprendida entre 140 y 190° C, preferiblemente entre 150 y 170° C, durante periodos compren-

380226

30



didados entre 5 y 200 min, preferiblemente entre 5 y 15 min, usando un copolímero de etileno-propileno.

La concentración del peróxido, en peso, está comprendida entre 0,5 y 10%, preferiblemente entre 2 y 5%, respecto al elastómero.

5

Han resultado ser particularmente adecuadas las mezclas que tienen la siguiente composición:

	Copolímero de etileno-propileno	100 partes
	Negro de humo	20-80 partes
10	ZNO	1-10 partes
	Azufre	0,15-0,5 partes
	Peróxido	0,005-0,02 moles

Los diperóxidos de la presente invención pueden ser obtenidos mediante métodos conocidos.

Según una forma preferida de realización de la invención, los diperóxidos son preparados haciendo reaccionar un hidroperóxido terciario orgánico con un compuesto orgánico que contiene un grupo carbonilo (preferiblemente una cetona cíclica sustituida), a baja temperatura, en presencia de un ácido inorgánico fuerte.

Las ventajas más sensibles ofrecidas por el uso de los peróxidos de la invención en la reticulación de plastómeros y en la vulcanización de elastómeros pueden resumirse como sigue:

- 1) Posibilidad de obtener productos reticulados y vulcanizados que son prácticamente inodoros.
- 2) Ausencia de fenómenos de "eflorescencia".
- 3) Cortos tiempos de vulcanización y baja tem

30

380226



peratura de vulcanización.

4.) Posibilidad de obtener masas plastificadas y homogeneizadas sin fenómenos de pre-reticulación o pre-vulcanización que estorben al tratamiento.

5 5.) La mayor eficacia de los nuevos diperoxidos permanece inalterada incluso en presencia de cargas, agentes reforzantes, aditivos, coagentes, plastificantes, pigmentos y antioxidantes, ya conocidos.

10 La presente invención se describirá ahora con más detalle mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

15 Preparación de 1,1-di(terc-butilperoxi)-4-terc-butilciclohexano.

20 En un matraz provisto de agitador se introdujeron 200 cc de n-hexano, 50 g de 4-terc-butilciclohexano, 80 g de cloruro cálcico anhidro y 117 g de hidroperóxido de terc-butilo al 75 %. Luego se redujo la temperatura hasta -10°C , y se introdujeron en 10 min 40 g de HCl al 36%.

25 Debido al efecto exotérmico, la temperatura se elevó hasta $+5^{\circ}\text{C}$, mientras la masa de reacción era agitada durante 1 hora dentro del intervalo de temperatura de 0 a $+5^{\circ}\text{C}$.

30 La solución orgánica fué lavada luego con agua, después con una solución de NaOH al 5 %, y finalmente de nuevo con agua, hasta que se obtuvo la neutralidad. Luego se eliminó el disolvente bajo vacío, a una tempera-

380226



tura comprendida entre 45 y 50° C. El sólido residual --
 fué cristalizado luego con metanol, obteniéndose así 66 -
 g de un producto sólido blanco que fué indentificado como
 1,1-di(terc-butylperoxi)-4-terc-butylciclohexano. El pro
 ducto mostró las siguientes características:

5

Punto de fusión	48 - 49°C
Temperatura de descomposición	109°C
Vida media a 115°C	30 min

10

C(hallado,%) = 68,3; (teórico, % = 68,31).
 H (hallado, %) = 11,5; (teórico, % = 11,46)

Ejemplo 2

15

Preparación de 1,1-di-(cumilperoxi)-4-terc-butylciclohe-
xano

20

En un matraz provisto de agitador se introduje-
 ron 40 cc de benceno, 150 cc de n-hexano, 15 g de cloruro
 cálcico anhidro y 15,5 g de 4-terc-butylciclohexanona. -
 Esta mezcla fué enfriada hasta -18° C, y luego se intro--
 dujeron rápidamente 40 g de hidroperóxido de cumeno al --
 83,8%. Con ellos se elevó la temperatura hasta -10°C, y
 así, fué reducida de nuevo hasta -18°C, tras lo cual se -
 introdujeron gota a gota, en 5 min, 3 cc de HCl al 36%. -
 Debido al efecto exotérmico, la temperatura se elevó - -
 hasta -12° C, y fué reducida de nuevo hasta -18° C, a la
 cual temperatura la mezcla fué sometida a agitación duran
 te 4 horas. Al final de las cuatro horas se añadieron --
 50 cc de agua, y la fase orgánica fué lavada luego con --

25

30

380226



NaHCO₃ al 5 %, con NaOH al 5 %, y finalmente con agua, hasta que se llegó a la neutralidad.

Después se eliminó el disolvente bajo vacío, a una temperatura comprendida entre 30 y 35° C. El residuo amarillo aceitoso así obtenido pesó 43,5 g, y fue --
5 identificado como 1,1-di(cumilperoxi)-4-terc-butilciclohexano, que resultó tener las siguientes características:

	Titulación yodométrica	96,4%
	Temperatura de descomposición	120°C
10	Vida media a 125°	30 min

C (hallado, %) = 75,8 (teórico, % = 76,3)

H (hallado, %) = 9,0 (teórico, % = 9,15)

15 Ejemplo 3

Reticulación

En la tabla 1 se comparan los resultados obtenidos efectuando el ensayo de reticulación usando los --
20 diperoxidos preparados según el ejemplo 1, y diperoxidos conocidos (peróxido de dicumilo). La mezcla estaba constituida esencialmente por polietileno de baja densidad y por peróxido.

25 El grado de reticulación del polietileno fue -- medido determinando la solubilidad del polímero en un disolvente orgánico.

Este método presenta la ventaja de no estar influido por las cargas presentes en el polímero.

30 Como disolvente se usó preferiblemente decali--

380226



na. Usualmente se pueden usar otros disolventes aromáticos tales como tolueno, etilbenceno, xileno y cumeno.

El polietileno no reticulado resulta ser completamente soluble en decalina.

5 Para el ensayo de extracción con disolvente, -- el polímero reticulado fué primero molido, y luego tamizado con dos tamices que tenían 0,63 mm y 0,20 mm de diámetro interior, respectivamente, y luego fué puesto en -- pequeñas cestas de malla de alambre metálico que tenían --
10 agujeros de 0,169 mm de diámetro interior.

El tamaño de la cesta era 38 x 25 mm, y para cada ensayo se requirieron 0,3 g de polietileno molido y -- tamizado.

15 La cesta llena y bien cerrada fué puesta luego en un matraz que contenía 350 g de decalina y 3,5 g de -- hidroquinona, como antioxidante para inhibir una posible acción de reticulación subsiguiente.

20 Tras 6 horas a 195-198° C, la cesta que contenía la muestra fué lavada con acetona fría, para disolver la hidroquinona presente en ella, y luego fué puesta en una estufa para que se secase bajo vacío; a 50° C hasta que alcanzó un peso constante.

25 Las características mecánicas del polietileno -- así reticulado se relacionan en la tabla 2. Los resultados indicados en las tablas 1 y 2 ponen claramente en -- evidencia la mejor acción de reticulación del 1,1-di-(terc-butilperoxi)-4-terc-butilciclohexano.

30

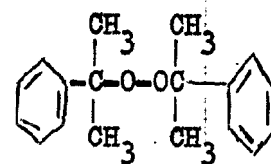
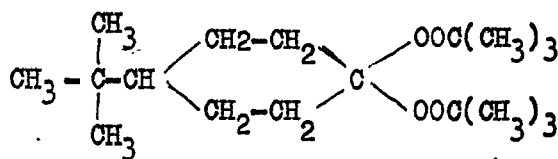


TABLA 1

Reticulación de polietileno de baja densidad
(0,918) - Solubilidad en decalina a 195-
198°C durante 6 horas

5

10



1,1-di-(terc-butylperoxi)-4-terc-butylciclohexano

peróxido de dicumilo

15	Cantidad por 100 g de polietileno	0,005 moles = 1,58 g 100%	0,005 moles = 1,35 g 100%
	Temperatura de descomposición	109	-
20	Vida media de 30 min a ...°C	115	140
	Temperatura de reticulación, °C	160	160
	Tiempo de reticulación en min	30	30
25	Polietileno sin disolver	66,6%	60,3%
	Efluorescencia	ninguna	ninguna
	Olor	ninguno	si

30

380226

T A B L A 2

Reticulación de polietileno de baja densidad (0,918) -

Características físicas

Peróxido	Moles de peróxido en 100 g de polietileno	Reticulación		Límite elástico $\frac{kg}{cm^2}$	Resistencia a la tracción, $\frac{kg}{cm^2}$	Alargamiento a la rotura, %
		Tiempo min	Temperatura, $^{\circ}C$			
Ninguno	-	20	145	57,8	73	150
1,1-di-(terc-butilperoxi)-4-terc-butilciclohexano	0,01	20	145	50,6	160	260
Peróxido de dicumilo	0,01	20	145	52,9	132	456

380226

30 MAY 1970



Ejemplo 4



5 Se efectuó una determinación del grado de hin-
chamiento, en el producto reticulado según el ejemplo - -
2.

10 Por el término "grado de hinchamiento" se ha -
de entender el volumen de disolvente absorbido por una -
unidad de volumen de polietileno reticulado. El método -
usado para tal fin consistió en suspender una cesta, que
15 contenía una pequeña placa de aproximadamente 0,2 g de -
polietileno reticulado, en un tubo de ensayo que conte- -
nía 100 cc de xileno estabilizado con 0,1 g de antioxi- -
dante fenólico: 4,4-tio-bis-(3-metil-6-terc-butilfenol).

Se trabajó a 80° C durante 21 horas.

15 El grado de hinchamiento fué calculado por la -
siguiente fórmula:

$$1,07 \frac{(a - b) - c}{c} + 1$$

20 donde a = peso de la muestra tras 21 horas a 80° C en si-
leno

b = peso de la muestra antes del ensayo

c = peso de la muestra tras secar al final del en-
sayo

25

$$1,07 = \frac{\text{densidad del polietileno a } 80^{\circ}\text{C}}{\text{densidad del xileno a } 80^{\circ}\text{C}}$$

30 Los resultados obtenidos han sido registrados en la tabla
3, frente a los resultados obtenidos usando peróxido de -
dicumilo. Esto último con fines de comparación.

380 226

Ejemplo 5



Vulcanización

5 Los ensayos de vulcanización fueron efectuados con mezclas basadas en un copolímero de etileno-propileno (Dutral N).

En la tabla 4 se compararon las velocidades -- de vulcanización determinadas usando mezclas iguales, -- que contenían como peróxidos, respectivamente 1,1-di-(-
10 terc-butilperoxi)-4-terc-butilciclohexano y peróxido de -- dicumilo.

La velocidad de vulcanización fué determinada -- a 177° C, en un reómetro MONSANTO TM-10. Las mezclas --
15 usadas para los ensayos mostraron la siguiente composi- -- ción:

	Copolímero de etileno-propileno	100 partes
20	Negro de humo	50 partes
	ZnO	3 partes
	Azufre	0,32 partes
	Peróxido	0,01 moles

25

380 226

30

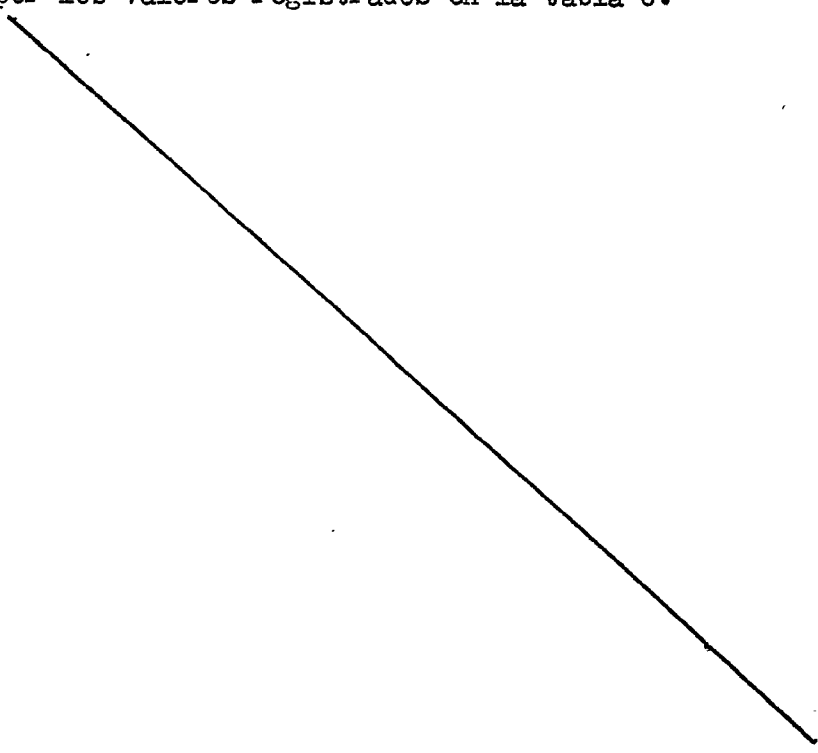


5 En la tabla 5 se presentan las propiedades físicas de los productos vulcanizados (usando 1,1-di-(terc-butylperoxi)-4-terc-butylciclohexano), para tiempos de vulcanización comprendidos entre 5 y 60 min, a una temperatura de 165° C, en comparación con el peróxido de dicumilo.

10 Por la tabla 5 se aprecia claramente que, a pesar de la gran velocidad de vulcanización obtenida con el 1,1-di-(terc-butylperoxi)-4-terc-butylciclohexano, las características físicas del producto vulcanizado son satisfactorias.

15 Tomando como base los resultados obtenidos, también se llevaron a cabo ensayos de vulcanización a 150°C, y se halló que el 1,1-di-(terc-butylperoxi)-4-terc-butylciclohexano es capaz de dar productos vulcanizados con buenas características mecánicas, como puede verse por los valores registrados en la tabla 6.

20



380226



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Italia, el 4 de Julio de 1.969, bajo el N° 19174/A/69, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

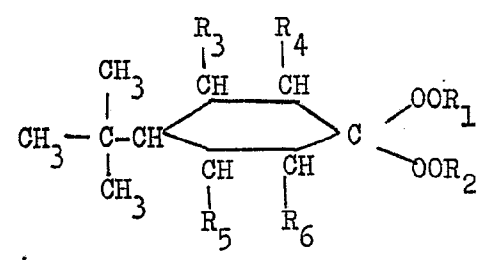
10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Procedimiento para reticular composiciones plastómeras y elastómeras, caracterizado porque la reticulación se efectúa en la presencia de peróxidos orgánicos con una doble función peroxídica que tiene la fórmula

20



25

en que R₁ y R₂ están seleccionados del grupo que consiste en radicales alcohilo, aril-alcohilo, ciclo-alcohilo, aril-ciclo-alcohilo, el cual radical puede estar sustituido por alcohilo o halógeno, preferiblemente grupos alcohilo terciario tales como terc-butilo, teramilo y cumilo, y en que R₃, R₄, R₅ y R₆ están seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, grupos amínicos, radicales alcohilo, radicales alcofílicos o radicales carboalcofílicos, ra

30

 13.5.70

380226

3
1970

dicales aril-alcoholo, ciclo-alcoholo, aril-ciclo-alcoholo, que pueden estar sustituidos por alcoholo o halógeno.

5 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la reticulación de composiciones plastómeras se efectúa a una temperatura comprendida entre 100 y 200°C, preferiblemente entre 145 y 165°C a presiones comprendidas entre 50 y 200 kg/cm² durante periodos desde 5 hasta 60 minutos, preferiblemente desde 10 hasta 30 minutos.

10 3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la reticulación de composiciones elastómeras se efectúa a una temperatura comprendida entre 140 y 190°C, preferiblemente entre 150 y 170°C durante periodos comprendidos entre 5 y 200 minutos, preferiblemente entre 5 y 15 minutos.

15 4.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la composición plastómera está constituida por un plastómero y por un agente de reticulación del tipo reivindicado en la reivindicación 1.

20 5.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque la composición elastómera está constituida por un elastómero y un agente de reticulación del tipo reivindicado en la reivindicación 1.

25 6.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque el plastómero utilizado es polietileno.

30 7.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el elastómero utilizado es un copolímero de etileno-propileno.

8.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación

16.5.70

380226

30 MAY 1970

ción 4, caracterizado porque la cantidad de agente de reticulación utilizado está comprendida entre 0,5 y 10% con respecto al plastómero, y preferiblemente está comprendida entre 2% y 5%.

5 9.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la cantidad de agente de reticulación utilizado está comprendida entre 0,5% y 10% con respecto al elastómero, preferiblemente entre 2% y 5%.

10 10.- Procedimiento para reticular composiciones plastómeras y elastómeras.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 30 MAY. 1970

P.A.

Alberto de la Cruz
For Forster

13.5.70
AMC/

380226