

Cas T.1387

392929



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

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE C08 B29

SUBCLASE D H

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA VULCANIZACION DE COMPOSICIONES QUE COMPRENDEN COPOLIMEROS O TERPOLIMEROS FLUORADOS" a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevas composiciones vulcanizables de copolímeros o terpolímeros fluorados y a los elastómeros vulcanizados que de ellas se obtienen. Además, se refiere al procedimiento para vulcanizar dichas composiciones,

Los elastómeros vulcanizados hechos de polímeros fluorados son ya conocidos. Tales polímeros se usan ampliamente para guarniciones de hermeticidad estáticas y dinámica en el campo de los motores, para cables y para cintas transportadoras en contacto con agentes químicos.

392929



Es necesario que los elastómeros vulcanizados obtenidos de los polímeros no curados tengan manifiestamente las valiosas propiedades que se requieran para atender a las necesidades de los usos particulares a que se destinan.

5. Las exigencias de los usuarios de elastómeros en general y de elastómeros fluorados en particular son, en efecto, múltiples y atañen tanto a las propiedades de los productos finales obtenidos como al ciclo total de elaboración seguido para obtenerlos.

10. En primer término es necesario obtener productos vulcanizados que tengan buenas propiedades mecánicas, entre las cuales interesa particularmente la resistencia a la deformación por compresión en una amplia gama de temperatura. Por otra parte, es asimismo importante que los productos vulcanizados tengan resistencia térmica y química adecuada, como se requiere para los elastómeros fluorados, cuyo uso principal atañe a estos campos de aplicación.

15. Además, el sistema vulcanizante del polímero fluorado debe permitir también la preparación de mezclas dotadas de gran estabilidad en el almacenamiento, debe ser de uso
20. fácil y seguro y permitir una velocidad suficiente de vulcanización a la temperatura de tratamiento, sin presentar
..... no obstante ningún peligro de socarrado durante las etapas
preliminares de elaboración que precoden a la verdadera operación vulcanizadora.
25.

Por otro lado, el sistema vulcanizante debe permitir definitivamente facilidad para extraer las piezas moldeadas de los moldes y debe ostar exento de los fenómenos de ensu-

392929



ciamiento y adherencia que pueden producirse durante la vulcanización en un molde.

5. Los sistemas de vulcanización utilizados actualmente para vulcanizar polímeros fluorados saturados consisten en compuestos diamínicos lineales que contienen o no radicales cíclicos, en los que los átomos de nitrógeno de la amina se hallan siempre fuera del anillo cíclico. Los compuestos diamínicos más conocidos que se usan generalmente son: la di-cinamilidon-hexametilendiamina, el carbamato de hexametilendiamina y al carbamato de metan-(vis-ciclohexil)-diamina.

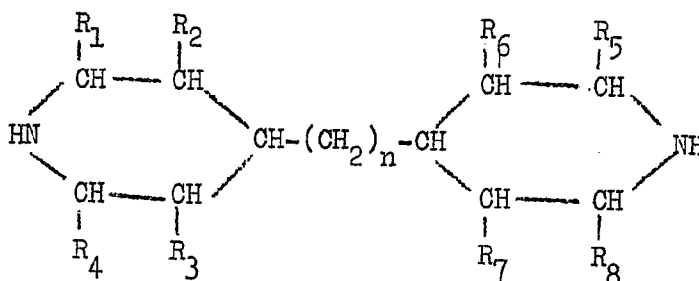
10. Sin embargo, no todos los compuestos que contienen función amínica ejercen actividad vulcanizante particularmente buena, capaz de satisfacer los requerimientos mencionados antes y sobre todo el de dar productos vulcanizados que al mismo tiempo estén dotados de excelente resistencia a la deformación permanente por compresión y de escasa tendencia al socorrido en relación al tiempo y la temperatura de almacenamiento o la temperatura de elaboraciones especiales, como, por ejemplo, la extrusión.

15. Ahora se ha descubierto que es posible obtener productos vulcanizados de polímeros fluorados, dotados de valiosas características de elasticidad y que exhiben en particular excelente resistencia a la compresión y al mismo tiempo escaso grado de socorrido, si se usa para su vulcanización un sistema vulcanizante que comprende o conste de (1) una o más carbamatos, oxalatos, formiatos o acetatos de piperacina o de alquilendipiperidinas de la fórmula general:

392929



5.



10.

donde $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ y R_8 son iguales o diferentes entre si y significan hidrógeno, halógeno o un grupo alquílico con 1 a 3 átomos de carbono, mientras que n es un número entero por valor de 1 a 12, pero preferentemente de 1 a 4, y (2) uno o más óxidos de metales bivalentes tomados del grupo que comprende el óxido de magnesio, el óxido de calcio y el monóxido de plomo, en cantidades apropiadas.

15.

Este sistema vulcanizante puede usarse en la composición vulcanizable solo o en combinación con aditivos particulares, más específicamente con compuestos aromáticos polifuncionales nucleófilos, como, por ejemplo, la parafenilendiamina y la hidroquinona.

20.

Los productos vulcanizados así obtenidos muestran, además de valores sorprendentemente bajos de deformación por compresión, buena rapidez de vulcanización y excelente seguridad de elaboración durante la preparación de las mezclas, en la estabilidad y preservación de estas últimas en el tiempo y en la etapa de moldeo para formar los productos moldeados. Estos últimos pueden obtenerse por moldeo de extrusión o de compresión.

25.

392929



- Las composiciones vulcanizables según este invento comprenden pues o constan de: (A) un copolímero o terpolímero fluorado y (B) un sistema de agentes vulcanizantes constituido por (1) sales de piperacina o alquilendipiperidina como las definidas antes, en cantidad de 0,5 a 10 partes en peso y preferentemente de 0,8 a 2 partes en peso por 100 partes de copolímero o terpolímero fluorado y (2) uno o más óxidos de metal bivalente según se ha definido antes, en cantidad de 5 a 40 partes en peso, pero preferentemente de 10 a 25 partes en peso, por 100 partes de copolímero o terpolímero fluorado.

- Además de estos componentes principales y caracterizantes, las composiciones de este invento pueden en general contener también otros aditivos de tipo conocido por los expertos de la materia.

Se obtienen también productos vulcanizados de excelentes propiedades fisicomecánicas utilizando cargas reforzantes o no reforzantes.

Las composiciones según este invento, además de las cargas corrientes a base de negros de humo y cerusas, comprenden también aceites plastificantes y lubricantes, según las técnicas ampliamente adoptadas por los usuarios de productos elastoméricos fluorados.

Pueden usarse todos los polímeros y copolímeros elastoméricos saturados; no obstante, los copolímeros y terpolímeros que se usan preferentemente en las composiciones según este invento son: los copolímeros de fluoruro de vinilideno/1-hidropentafluoropropeno, fluoruro de vinilideno/2-hidropentafluoropropeno, fluoruros de vinilideno/1,1-dihidrotetrafluoro-



5. ropropeno, 1-hidropentafluoropropeno/tetrafluoroetileno, fluoruro de vinilideno/hexafluoropropeno y fluoruro de vinilideno/triclorofluoroetileno; y los terpolímeros de fluoruro de vinilideno/tetrafluoroetileno/1-hidropentafluoropropeno, fluoruro de vinilideno/hexafluoropropeno/tetrafluoroetileno y fluoruro de vinilideno/tetrafluoroetileno/1,1-dihidrotetrafluoropropeno.

10. Los mejores resultados se obtienen cuando se usan copolímeros que contienen de 30 a 70% en peso de fluoruro de vinilideno y de 70 a 30% en peso de 1-hidropentafluoropropeno o 2-hidropentafluoropropeno y terpolímeros constituidos por fluoruro de vinilideno/tetrafluoroetileno/ 1-hidropentafluoropropeno y, respectivamente, fluoruro de vinilideno/tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno, en los que la relación molar entre los tres comonomeros está comprendida respectivamente entre 40 y 80, 30 y 10 y 30 y 10.

20. El sistema vulcanizante de este invento ejerce sobre las composiciones fluoroelastoméricas vulcanizables una acción vulcanizante mucho más regulada cuando se le usa convenientemente en combinación con agentes polinucleófilos en medio básico.

25. El uso de los compuestos diamínicos citados antes en forma de sus sales permite eliminar por completo los fenómenos indeseados de socarrado, anulando así totalmente la tendencia a la volatilización, tendencia particularmente exaltada durante la fase de mezcla y la fase de conservación de las formulaciones elastoméricas que contienen los compuestos amínicos en forma no salificada.



5. Se ha descubierto también experimentalmente que las composiciones elastoméricas que contienen los sistemas vulcanizantes de este invento no causan ningún fenómeno de adherencia o ensuciamiento en los moldes. Esto da por resultado mayor productividad y ciclos de elaboración más regulares.

10. Estos productos, fáciles de obtener en estado puro, pueden incorporarse a las composiciones vulcanizables sin ninguna dificultad y no producen ningún fenómeno secundario indeseado.

15. La vulcanización de las composiciones elastoméricas de este invento se efectúa con presión y a temperatura entre 140 y 200°C, pero preferentemente de 150 a 180°C, por tiempos de curado de 5 a 60 minutos, pero preferentemente de 5 a 30 minutos. A continuación, los artículos manufacturados así obtenidos se vulcanizan ulteriormente en estufa a temperaturas entre 150° y 300°C, pero preferentemente entre 200° y 265°C, por tiempos de 5 a 48 horas, pero preferentemente de 15 a 24 horas.

20. Los elastómeros vulcanizados obtenidos de las composiciones según este invento hallan aplicación útil en la fabricación de guarniciones obturadoras, correas de transmisión, cintas transportadoras y revestimientos de cables resistentes a temperaturas altas.

25. Los ejemplos que siguen se exponen para mejor ilustración de las características esenciales del invento, sin que limiten en absoluto el alcance de éste.



392929

EJEMPLO 1

El fluoroelastómero utilizado en esta prueba fue un terpolímero de fluoruro de vinilideno/tetrafluoroetileno/1-hidropentafluoropropeno (relación molar, 3:1:1), con viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C = 90 y peso específico a 25°C de 1,816 g/cc (producto comercial de la Montecatini Edison S.p.A. conocido con el nombre registrado de "Tecnoflon T").

100 partes en peso de este fluoroelastómero se mezclaron, en una mezcladora de rodillos refrigerada por agua, con 15 partes en peso de óxido de magnesio o 25 partes en peso de negro de humo MT. Después de mezclar homogéneamente por 20 minutos, se subdividió la mezcla en 7 partidas, a cada una de las cuales se añadió respectivamente un vulcanizador diamínico diferente, según se detalla en la Tabla 1, en la cual se indican las cantidades en peso y moles de cada vulcanizador por 100 partes en peso de elastómero fluorado.

En estas 7 partidas se efectuaron las mediciones siguientes:

- (1) resistencia a la deformación permanente por compresión, sobre probetas vulcanizadas en una prensa durante 20 minutos a 165°C y post-vulcanizadas en una estufa de circulación de aire a 250°C por 16 horas, después de ascenso gradual de la temperatura de 165° a 250°C en 8 horas; y
- (2) socarrabilidad en relación a la temperatura y el tiempo de almacenamiento.

Para la evaluación de la socarrabilidad o la estabilidad de las mezclas se adoptó un método de moldeo

392929



que permito advertir un eventual inicio de vulcanización que se produzca durante el almacenamiento. Las mezclas preparadas con los diversos sistemas vulcanizantes en examen se guardaron a dos temperaturas diferentes y por tiempos diferentes.

5.

Al final del tiempo establecido, se siguieron para las pruebas de moldeo procedimientos exactamente determinados.

Se uso un molde con una espiral de Arquimides impresa, que tenía 83 cm de longitud y 40 mm² de sección, triangular pero con ángulo vertical muy redondeado.

10.

La alimentación de la impresión se efectuó en el extremo interno de la espiral, por cuatro agujeros circulares de 30 mm de longitud y 2,2 mm de diámetro. Estos agujeros partían de una cavidad cilíndrica que actuaba como

15. cámara de alimentación, de 70 mm de diámetro y 50 mm de altura, en la que estaba depositada una cantidad adecuada de mezcla. Esta mezcla fue impulsada ^{luego} por los agujeros circulares mediante un émbolo de 69,80 mm de diámetro.

A continuación se calentó el molde y se le mantuvo 20. a la temperatura deseada (160°C) tanto por circulación de aceite caliente por una serie de pequeños conductos perforados en el cuerpo del propio molde como por medio de las placas caldeadas de la prensa.

Se siguió el procedimiento siguiente: se depositó en 25. la cámara de alimentación la cantidad establecida de mezcla, se colocó el émbolo sobre la cámara y se situó todo ello entre las placas de la prensa.

Al cabo de 2 minutos, durante los cuales la mezcla

= 10 =

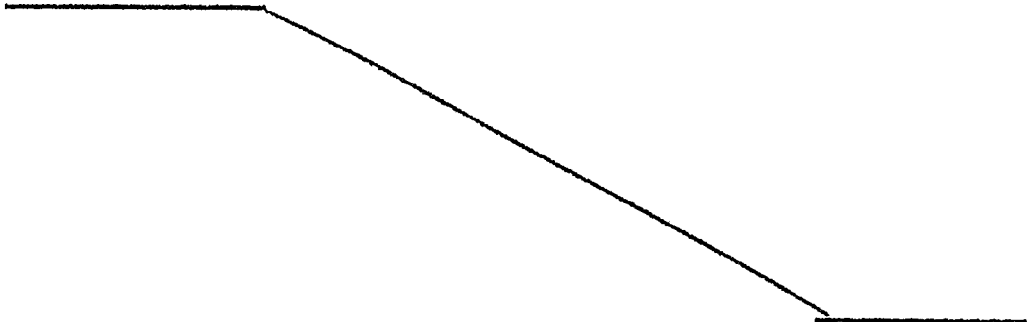
392929



tuvo tiempo de calentarse, se aplicó presión, la cual se llevó gradualmente, en 15 segundos, hasta una carga total de 30 toneladas/cm². Se mantuvieron esta presión y esta temperatura por 30 minutos, para obtener grado suficiente de vulcanización, y luego se abrió el molde, se extrajo la espiral y se midió la longitud alcanzada. Esta longitud se expresó como porcentaje de la longitud total de la impresión del molde.

La longitud porcentual de la espiral y la ausencia de defectos perceptibles en ella se consideraron como índice del comportamiento de la mezcla en almacenamiento. En el caso de las mezclas estables, se obtuvo una espiral llena, o sea una longitud del 100%. En el caso de las mezclas que estaban parcialmente prevulcanizadas, éstas carecían de fluencia suficiente y, por lo tanto, no llenaron por completo la impresión del molde. En consecuencia, se obtuvo una espiral incompleta, de longitud inferior al 100%.

Las pruebas de deformación por compresión y las pruebas de socarrado efectuadas sobre las composiciones elastoméricas que contenían agentes diamínicos vulcanizantes de diversos tipos se exponen en la tabla I.



392929



Prueba No	Tipo de agente vulcanizante diamínico	DEFORMACION POR COMPRESION % B (ASTM.D 395) Temperatura y tiempo de acondicionamiento 200°Cx24 horas 200°Cx72 horas	Sincarrado en relación al tiempo y la temperatura de almacenamiento						
			Temperatura 25°C			40°C			
			Tiempo en días	15	45	1	15	45	
1	Carbamato de piperacina, 1,3 partes en peso (11,1 m moles)	10	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
2	Carbamato de 4,4'-trimetilendipiperidina, 1,2 partes en peso (4,8 milimoles)	13	100%	95%	70%	100%	100%	55%	25%
3	Piperacina, 1 parte en peso (11,6 milimoles)	12	80%	50%	25%	30%	no fluye	no fluye	no fluye
4	4,4'-trimetilendipiperidiana, 1 parte en peso (4,8 milimoles)	15	24	no fluye	no fluye	no fluye	no fluye	no fluye	no fluye
5	Carbamato de hexametilendiamina, 1,85 partes en peso (11,6 milimoles)	20	36	55%	no fluye	no fluye	no fluye	no fluye	no fluye
6	Dicimilidien-hexametilidien dismina, 3,5 partes en peso (10 milimoles)	22	38	100%	100%	88%	100%	85%	70%
7	Metna-(bis-ciclohexil) diamina, 2,4 partes en peso (10 milimoles)	27	45	75%	35%	no fluye	40%	no fluye	no fluye

392929



Comparando los datos de deformación por compresión y de socarrado expuestos en la Tabla I, se ve que las pruebas 1 y 2, efectuadas con mezclas que contienen piperacina y carbamato de 4,4'-trimetilendipiperidina, respectivamente, dan resultados que, en conjunto, son mejores que los logrados con las mezclas de las pruebas Nums. 3, 4, 5, 6 y 7. Más particularmente, las pruebas 3 y 4, en las que se hizo uso de aminas libres en lugar de sus sales, aún cuando se lograron buenos índices de deformación por compresión, mostraron considerable tendencia de las mezclas al socarrado. Por otra parte, la prueba Nº 6, que dio buenos índices de socarrado, mostró índices de deformación por compresión definitivamente inferiores a los de las pruebas Núms. 1 y 2. Las pruebas Núms. 5 y 7 resultaron prácticamente negativas para ambos parámetros examinados.

EJEMPLO 2

Se repitió el Ejemplo 1 pero empleando como polímero fluorado un copolímero de fluoruro de vinilideno/l-hidropentafluoropropeno en la relación molar de 80:20.

Los índices de deformación por compresión y socarrado de la prueba efectuada con las composiciones elastoméricas que contenían agentes vulcanizantes y amínicos de diversos tipos están registrados en la Tabla 2.

Comparando los datos de deformación por compresión y de socarrado expuestos en la Tabla 2, se ve que también en este caso las pruebas núms. 1 y 3, efectuadas con composiciones según el invento, dieron resultados que en conjunto son muy buenos para ambos parámetros examinados.



392929

EJEMPLO 3

Para esta prueba se utilizaron diferentes formulaciones a base de terpolímero de fluoruro de vinilideno/l-hidropentafluoropropeno/tetrafluoroetileno en la relación molar de 5. 60-20-20, que tenía una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C = 90.

Las diferentes formulaciones (en parte en peso), sus condiciones de vulcanización y los índices de resistencia mecánica y deformación por compresión de los elastómeros vulcanizados se exponen en la Tabla 3

TABLA 3

Terpolímero	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MgO	15	-	-	15	15	5	10	15	15
CaO	-	15	-	-	-	-	-	-	-
PbO	-	-	15	-	-	-	-	-	-
Negro de humo MF	20	20	20	20	20	20	20	20	60
Carbamato de piperacina	1.3	1.3	1.3	1.0	1.5	1.3	1.3	-	1.3
Acetato de piperacina									
Condiciones de vulcanización	Vulcanización en una prenda a 170°C x 13 minutos Postvulcanización en estufa por 8 horas, a temperatura gradualmente creciente de 25°C a 250°C y luego por 16 horas a 250°C								
Propiedades mecánicas:									
Módulo a 100%, en kg/cm ²	42	50	46	28	62	23	28	44	100
Resistencia a la tracción, en kg/cm ²	200	130	160	230	195	245	235	195	170
Alargamiento en la tracción, %	230	200	210	335	190	360	350	240	155
Dureza (Shore A) IRHD	69	75	68	64.5	72	65	66	68.5	89
Deformación por compresión, % B (ASTM D 395):									
200°C x 24 horas	10	12	15	13	11	14	12	10	11
200°C x 72 horas	18	19	21	23	20	23	22	18	24



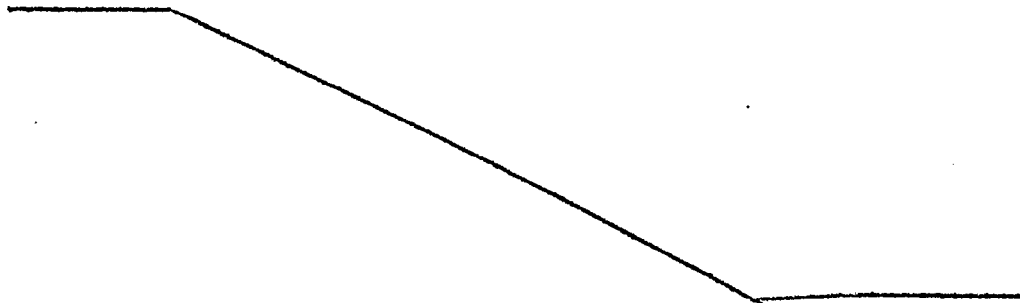
392929

EJEMPLO 4

5. En esta prueba se emplearon respectivamente, para la preparación de las mezclas de este Ejemplo, el copolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropeno (en relación molar de 75:25) indicado como polímero A y el terpolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropeno/tetrafluoroetileno (en relación molar de 60:20:20) indicado a continuación como polímero B.

10. Se mezclaron respectivamente 100 partes en peso de cada uno de los polímeros A y B con 15 partes de óxido de magnesio, con 20 partes de negro de humo MT y con varios tipos de vulcanizantes diamínicos. Luego se obtuvieron de estas mezclas probetas que, después de vulcanizadas en una prensa por 16 horas a 260°C y de ascenso gradual de la temperatura de 25° a 260°C, se sometieron a deformación por compresión.

15. Los índices de deformación por compresión están expuestos en la Tabla 4 y de su comparación entre sí puede verse que los valores referentes a las formulaciones 1 y 2, que contienen un sistema vulcanizante conforme a este invento, son definitivamente mejores que los correspondientes a las formulaciones 3, 4 y 5, que contienen sistemas vulcanizantes de la práctica anterior.



392929



TABLA 4

Prueba Nº	Tipo de vulcanizante dia- mínico	Deformación por compresión, % B (ASTM D 395) Temperatura y tiempo de acondicio- namiento			
		200°C x 24 horas		200°C x 72 horas	
		Polímero A	B	Polímero A	B
1	Formiato de piperacina, 1,3 partes en peso (11,8 milimoles)	12	12	20	19
2	Carbamato de 4,4'-trimetiliden-dipiperidina, 1,2 partes en peso (4,8 milimoles)	15	14	28	26
3	Carbamato de hexametilendiamina, 1,85 partes en peso (11,6 milimoles)	28	24	45	38
4	Dicinamiliden-hexametiliden diamina, 3,5 partes en peso (10 milimoles)	30	25	50	41
5	Metan-(bis-ciclohexil)-diamina, 2,4 partes en peso (10 milimoles)	28	28	48	46

EJEMPLO 5

Para evaluar apropiadamente el índice de socarrado de composiciones elastoméricas que contengan los sistemas vulcanizantes del Ejemplo 1, se efectuaron pruebas de extrusión y de moldeo con dos mezclas hechas de 100 partes en peso de terpolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropeno/tetrafluoroetileno mezclado con 15 partes en peso de MgO, 25 partes en peso de negro de humo MT y 1 parte en



392929

peso de piperacina o 1,3 partes en peso de carbamato de piperacina, respectivamente.

La extrusión se efectuó en una extrusora Bandera modelo 30. Las condiciones de temperatura fueron:

- 5. $T_1 = 40^{\circ}\text{C}$) temperatura del cabezal
- $T_2 = 50^{\circ}\text{C}$)
- $T_3 = 70^{\circ}\text{C}$) temperatura de la cámara

Velocidad del tornillo extrusor: 60 rev./minuto.

- 10. Los cuerpos extruidos preparados con las composiciones elastoméricas vulcanizables que contonían piperacina en forma no salificada mostraron superficie irregular (no lisa), signo de socarrado parcial. En cambio, las composiciones que contenían la sal respectiva (carbamato y oxalato) dieron excelentes resultados en cuanto a la calidad del producto extruido.
- 15.

Los cuerpos extruidos en forma de varillas se usaron como moldes previos para moldes O-ring y luego se sometieron a vulcanización en una prensa para evaluar la fluencia de la composición elastomérica y la capacidad de soldadura de los dos extremos del cuerpo extruido, capacidad de soldadura que, como es bien sabido, puede mermar seriamente por posibles prevulcanizaciones o socarrados durante la fase de extrusión.

- 20. Las condiciones de vulcanización en la prensa fueron de 170°C x 12 minutos.

- 25. Se obtuvieron excelentes resultados respecto a capacidad de soldadura y calidad del O-ring unicamente cuando se utilizaron composiciones vulcanizables que contenían en forma de carbamatos y oxalatos los productos diamínicos mencionados

392929

antes. El uso de estos compuestos en forma libre dio malos resultados a causa de la considerable tendencia de las mezclas a prevulcanizarse.

EJEMPLO 6

5. Utilizando las mezclas elastoméricas que se han descrito en el Ejemplo 1 se efectuaron pruebas de moldeo prolongado, para determinar la extensión del ensuciamiento del molde según el tipo de sistema vulcanizante empleado.

La composición de la mezcla fue:

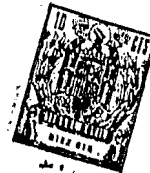
10.	terpolímero	100 partes en peso
	óxido de magnesio	15 " " "
	negro de humo MT	20 " " "

Esta mezcla elastomérica se subdividió luego en dos partes a las que se añadieron, respectivamente, 1,5 partes en peso de carbamato de piperacina y 3,5 partes en peso de dicinamiliden-hexametilendiamina. El índice de ensuciamiento de estas dos formulaciones se estimó utilizando un molde con cuatro impresiones circulares, no conectadas entre sí, de las que se obtuvieron cuerpos en forma de disco de 4 cm de diámetro y 3 mm de espesor.

20. El molde se hizo de acero corriente y las superficies internas de la cavidad de las impresiones estaba sobrelapada. Para evidenciar mejor la deformación de suciedad, se dedicó cuidado particular al acabado mecánico del molde, especialmente respecto a la obtención de un ángulo vivo en la base de la impresión.

25. Las condiciones de vulcanización fueron:

392929



Temperatura en la prensa

Tiempo de vulcanización

12 minutos.

Reservando dos impresiones respectivamente para cada mezcla, se efectuaron 150 vulcanizaciones consecutiva-

5. mente en el mismo molde y en las condiciones indicadas antes, utilizando como agente desprendedor una emulsión acuosa con 12% de polietileno de peso molecular muy bajo.

Al final de la prueba, las impresiones circulares relativas a la formulación elastomérica que utilizaba

10. dicinamiliden-hexametilendiamina aparecieron definitivamente ensuciadas, lo que mermaba la extraibilidad y la calidad del artículo moldeado, mientras las dos otras impresiones circulares, relativas a las formulaciones que empleaban carbamato de piperacina, aparecieron inalteradas, tal como estaban al principio de la prueba.

= . . =

N O T A

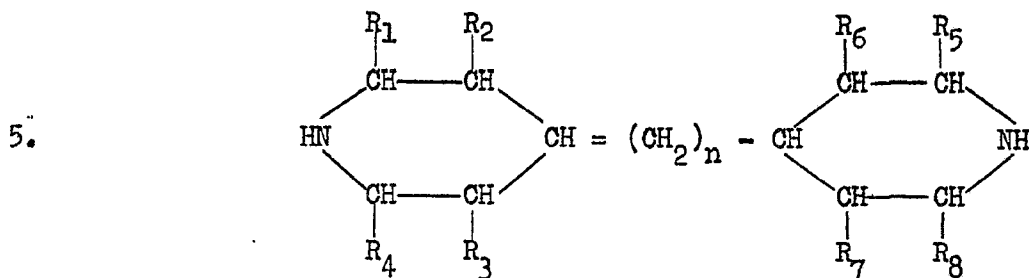
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana núm. 27046 A/70 del 6 de Julio de 1970.

20. 1. Un procedimiento para la vulcanización de composiciones que comprenden copolímeros o terpolímeros fluorados, caracterizado por calentarse dichas composiciones bajo presión y a temperaturas entre 140 y 200°C, pero preferiblemente entre 150 y 180°C, por un tiempo de 5 a 60 minutos, 25. en presencia de un sistema de agentes vulcanizadores constituido por: (1) una o más sales tomadas del grupo que comprenden los carbamatos, los oxalatos, los formiatos y los ace-

392929



tatos de piperacina o de una alquilondipiperidina de la fórmula general:



10. en la que $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ y R_8 son iguales o diferentes entre si y representan: hidrógeno, halógeno o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono; y n es un número entero por valor de 1 a 12, pero preferentemente de 1 a 4,
15. en cantidad de 0,5 a 10 partes en peso, pero preferentemente de 0,8 a 2 partes por 100 partes de copolímero; y (2) uno o más óxidos de metales bivalentes, tomados del grupo que comprende el óxido de magnesio, el óxido de calcio y el monóxido de plomo, en cantidades de 5 a 40 partes en peso, pero preferentemente de 10 a 25 partes por 100 partes de copolímero o terpolímero, y luego someterse dichas composiciones vulcanizadas
20. a post-vulcanización con temperaturas entre 150 y 300°C, pero preferentemente entre 200 y 265°C, por un tiempo de 5 a 48 horas, pero preferentemente de 15 a 24 horas.

25. 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que dicha composición vulcanizable contiene cargas reforzantes o no reforzantes.

3. Un procedimiento según las reivindicaciones an-

ME

392929



teriores, caracterizado en que dichas composiciones vulcanizables contienen también aditivos, plastificantes y lubricantes.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que el componente (2) citado es el óxido de magnesio.

5.

5. Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que los copolímeros o terpolímeros fluorados en cuestión se toman del grupo constituido por: los copolímeros de fluoruro de vinilideno/2-hidropentafluoropropeno, 1-hidropentafluoropropeno/tetrafluoroetileno, fluoruro de vinilideno/1,1-dihidrotetrafluoropropeno, fluoruro de vinilideno/hexafluoropropeno y fluoruro de vinilideno/triclorofluoroetileno, y los terpolímeros de fluoruro de vinilideno/tetrafluoroetileno/1-hidrofluoropropeno, fluoruro de vinilideno/hexafluoropropeno/tetrafluoroetileno y fluoruro de vinilideno/tetrafluoroetileno/1,1-dihidrotetrafluoropropeno.

10.

15.

6. Un procedimiento para la vulcanización de composiciones que comprenden polímeros o terpolímeros fluorados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, a 5 de Julio de 1971

p.a.

JAIMÉ ISEBÉ
P. R. ~~RODRÍGUEZ~~
firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ

ME