

CASE SIF-4



402385

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 _____	_____
SUBCLASE _____	_____

por " PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES DE LOS ELASTOMEROS REFORZADOS CON CARGAS SILICEAS" , a favor de la firma francesa SOCIETE FRANCAISE DES SILICATES SPECIAUX " SIFRANCE " , residente en 8 rue de Lincoln PARIS 8 ème (FRANCIA)

Int. Cl. ² : C08C, C08D

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a nuevas composiciones de elastómeros vulcanizables reforzados con cargas silíceas, que presentan condiciones de vulcanización favorables y conducen a vulcanizados de propiedades mejoradas.

10. Conocido es que en numerosas aplicaciones se busca reforzar las composiciones de elastómeros vulcanizables por la adición de cargas claras silíceas. Las ventajas que se derivan de tal adición están desgraciadamente compensadas en gran parte para índices elevados de carga por dificultades de vulcanización que acarrean la obtención de productos vulcanizados en los que ciertas propiedades mecánicas suelen considerarse insuficientes: el módu-

POOR QUALITY



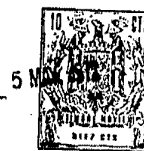
lo es bajo y la deformación permanente después de la compresión es demasiado importante.

5. El peticionario ha descubierto que incorporando, en condiciones particulares, alcohol polivinílico a estas composiciones de elastómero con cargas silíceas, se llegaba a paliar, por lo menos en parte, los diversos defectos e inconvenientes citados antes y a mejorar otras propiedades, tales como la dureza y la resistencia al desgarro.

10. La patente francesa 1.529.058 del 16 de Junio de 1967 ha preconizado ya la modificación de las cargas silíceas por medio de una substancia polimérica orgánica reactiva, tal como el alcohol polivinílico. Con tal fin, se efectúa la coprecipitación de un silicato y el polímero, lo que conduce a un silicato modificado reactivo cuyo campo
15. de aplicación está ensanchado. El alcohol polivinílico queda fijado químicamente al silicato y se vuelve en consecuencia insoluble; forma parte integrante de la carga y no desempeña función propia.

20. La técnica utilizada en este invento es totalmente distinta. Se refiere a una mezcla simple con el elastómero y el alcohol polivinílico en la que cada compuesto desempeña su propia función. No existe modificación química de la carga silícea para conferirle carácter reactivo y el alcohol polivinílico, que queda en estado libre, conserva
25. toda su solubilidad en el agua.

El objeto del invento que aquí se expone consiste pues en incorporar a una mezcla de elastómero vulcanizable y cargas silíceas claras un aditivo que es un alcohol polivinílico o un acetato de polivinilo; el porcentaje en



- peso de este aditivo está comprendido entre 0,5 y 20 % en peso del elastómero o 0,5 y 10 % en peso de la carga silícea, y el porcentaje de ésta respecto al elastómero está comprendido entre 5 y 250 %.
5. Este aporte de alcohol polivinílico permite obtener una mezcla que contiene un índice de cargas silíceas más alto y el vulcanizado obtenido presenta propiedades mejoradas: la deformación permanente a la compresión y/o los alargamientos remanentes son más débiles, mientras que la dureza y/o el módulo y/o la resistencia al desgarró están aumentados.
- 10.

- El alcohol polivinílico utilizable puede ser cualquier alcohol polivinílico u homólogo resultante de la hidrólisis más o menos avanzada de un éster vinílico polimerizado. El acetato de polivinilo resultante de la polimerización más o menos avanzada de acetato de vinilo proporciona también resultados interesantes.
- 15.

El invento se aplica a gran variedades mezclas de elastómeros vulcanizables y de cargas silíceas.

- Como polímeros elastómeros vulcanizables cabe citar, el caucho natural, los copolímeros de estireno-butadieno, los polibutadienos, el caucho butilo, el cis-poliisopreno, el policloropreno, etc. El invento se aplica muy particularmente a los polímeros elastómeros EPDM, o sea los polímeros ternarios etileno-propileno-dieno monómero, ya que el dieno no conjugado aporta al caucho cierta insaturación que lo permite ser vulcanizado por las combinaciones corrientes. Los dienos utilizados pertenecen en general a una de las clases siguientes: dienos lineales no conjugados, como el hexadieno-1,4, el 2-metilpentadieno-2,4, etc.; dio-
- 20.
- 25.



- lefinas monocíclicas como el ciclopentadieno-1,4, el ciclooctadieno-1,5, etc.; diolefinas bicíclicas como el tetrahidroindeno, el bicicloheptadieno, etc.; polialquencilicloalcanos como el divinilciclobutano, el trivinilciclohexano,
5. derivados del norborneno, dicitopentadieno, los deinos lineales como el decatrileno, etc.

En términos generales, todos los polímeros elastómeros son convenientes para la puesta en práctica de este invento.

10. Como cargas silíceas, cabe señalar las cargas reforzantes y semirreforzantes naturales o sintéticas. Como cargas naturales, las arcillas y los caolines, silico-aluminatos de diversa pureza, están bien adaptados según la aplicación particular que se contemple.

15. Como cargas sintéticas, cabe citar las sílices precipitadas, las sílices térmicas, los silico-aluminatos precipitados, los silicatos de calcio precipitados, etc.

La introducción de alcohol polivinílico o de sus homólogos en la mezcla elastomérica vulcanizable con cargas silíceas puede realizarse de varias maneras:

20.

- adición directa de alcohol polivinílico durante la preparación de la mezcla elastomérica con cargas, con los diversos aditivos clásicos de una mezcla de caucho;
- 25.
- introducción previa del alcohol polivinílico en un producto solubilizante o hinchante (como dietilenglicol, glicerina o agua) o puesto en emulsión; la solución o dispersión resultante se añade luego a la mezcla de caucho;



- 5. - mezcla previa del alcohol polivinílico en solución acuosa a la carga silíceo en suspensión acuosa; después de malaxación, se seca la mezcla y se la tritura si es preciso; la carga, simplemente impregnada de alcohol polivinílico, pero no modificada químicamente por el alcohol, se añade luego a la mezcla de caucho;
- 10. - adición previa del alcohol polivinílico al elastómero, ya sea en el curso de la fabricación de éste, ya sea por tratamiento apropiado del producto acabado.

Además de los componentes ya citados, se añaden a la mezcla todos los productos utilizados corrientemente, como aceite, pigmentos, cargas inertes, antioxidantes, ignífugos, óxido de zinc, agentes vulcanizadores y aceleradores de la vulcanización, etc.

Estas composiciones pueden prepararse valiéndose de cualquier instalación usual en la industria del caucho, como mezcladoras internas, malaxadoras abiertas, etc.

20. La utilización de alcohol polivinílico o de homólogos implica en general para los vulcanizados un aumento de los módulos, una mejora de la deformación permanente después de la compresión y una mejora de los alargamientos remanentes.

25. Según el tipo de polímero, la naturaleza de la carga y el método de puesta en práctica pueden mejorarse otras propiedades. Así, con el caucho EPDM se mejora la resistencia al desgarramiento de los vulcanizados actuando en caliente. Con el policloropreno, se mejora la rapidez de



vulcanización de la mezcla y la resistencia al desgarramiento del vulcanizado. Con el caucho butilo, se mejora el estado de la superficie del vulcanizado.

5. En términos generales, cualquier utilización de una carga reforzante va seguida de un aumento paralelo de la viscosidad de la mezcla. Con la adición de alcohol polivinílico, se comprueba que la viscosidad puede disminuir sin efecto negativo sobre las demás propiedades, aparte de las mejoradas como se ha descrito antes. Si la viscosidad no disminuye, el conjunto de las propiedades mejora.

10. Cabe decir pues que el alcohol polivinílico o sus homólogos permiten sacar mejor partido de las cargas reforzantes silíceas en los elastómeros.

15. A continuación se expondrán, a título no limitativo, ejemplos para la ilustración del invento. En ellos se han utilizado alcoholes polivinílicos diversos definidos por dos cifras: la primera indica la viscosidad de una solución acuosa al 4 % en peso, a 20° C, y mide el grado de condensación; la segunda corresponde al índice de éster o
20. proporción de hidrólisis.

25. Las diversas mezclas utilizadas en estos ejemplos se prepararon en mezcladora Banbury siguiendo el método inverso y luego se terminaron en la malaxadora abierta según una modalidad operatorio nº 1, llamada "en frío", con una temperatura final máxima de 120° C, o según una modalidad operatoria nº 2, llamada "en caliente", con una temperatura final de 155 a 170° C.

He aquí el detalle de las dos modalidades operatorias:

402385

5 MAY.



MODALIDAD OPERATORIA Nº 1, "EN FRIO"

Banbury

Tiempo Temperatura

- Velocidad: 80 r.p.m. Enfria
miento abierto,

5. Se introducen los diversos ingredientes de la mezcla:

- Cargas, aceite, óxido de zinc
Acido esteárico, polietilenglicol 4000
Alcohol polivinílico

10. Accleradores 30-35º C
Elastómero

Tiempo global de incorporación de los ingredientes y de mezcla: 3 m 30 s

Se alcanza una temperatura de: 105-120º C

15. Malaxadora abierta

Después de la formación de la manga y de la adición del azufre de malaxa durante 2 minutos. Se refina cuatro veces y se retira una hoja de 3 mm de espesor.

Nota. - Tiempo de reposo de las mezclas: 15 h (mínimo).

20. MODALIDAD OPERATORIA Nº 2, "EN CALIENTE"

Banbury

Tiempo Temperatura

- Precalentamiento de la Banbury
- Velocidad: 80 r.p.m. Sin enfriamiento.

25. Se introducen los diversos ingredientes de la mezcla:

- Cargas, aceite, óxido de zinc
Acido esteárico, polietilenglicol 4000
Alcohol polivinílico



Elastómero

60-70° C

Tiempo global de incorporación
de los ingredientes y de mezcla: 2 m 30 s
se malaxa luego 1 minuto a la velo-

5. ciedad de 120 r.p.m. La temperatura
sube hasta:

150° C

Se añaden los aceleradores a la velo-
ciedad de 80 r.p.m. y se malaxa durante

1 m 30 s. Se llega a una temperatura de:

155-170° C

10. Malaxadora abierta

Después de la formación de la manga y la adición
del azufre se malaxa durante 2 minutos. Se refina por
cuatro veces y se retira una hoja de 3 mm de espesor. Nota:
Tiempo de reposo de las mezclas: 15 h (mínimo).

15. FASE DE VULCANIZACION

1) Material.

a) Prensa hidráulica, calentamiento por vapor

b) Moldes

Según norma ASTM D 15-50 T

20. parte B

2) Condiciones

Como está indicado en los diferentes ejemplos.
Tiempo de reposo de los vulcanizados: 15 h (mínimo).

Ejemplo 1

25. A título comparativo, se utilizó como carga si-
líceica una sílice precipitada, en un primer caso no impreg-
nada y en un segundo caso impregnada con 4% en peso de al-
cohol polivinílico (4/125).

La mezcla se efectuó en peso:



- caucho butílico 365 100
- sílice precipitada 60
- óxido de zinc 4
- ácido esteárico 2
- 5. - polietilen-glicol 4000 3
- aceite parafínico 10
- disulfuro de tetrametiltiuramo 1,5
- mercaptobenzotiazol 1
- azufre 2
- 10. - dietilditiocarbamato de telurio 1

La elaboración de esta mezcla se efectuó según la modalidad operatoria llamada "en frío".

La tabla que sigue expone los resultados obtenidos.

15. Se advierte que la presencia de alcohol polivinílico acarrea un descenso del par mínimo indicador de la viscosidad, sin modificación sensible de las propiedades. Además, el aspecto superficial de los productos vulcanizados es excelente.

Alcohol polivinílico (Rhodoviol 4/125, marca registrada) en peso respecto a la sílice	0 %	4 %
Reómetro Monsanto a 150°C		
Par mínimo (Cm)	29,0	18,0
Par máximo (CM)	80,0	80,0
(CM - Cm)	51,0	62,0



Vulcanización a 150°C (minutos)	10	15	20	10	15	20
Resistencia a la ruptura, kg/cm ²	116	120	120	100	100	98
Dureza Shore A	65	68	68	66	67	69
Módulo a 100% de alargamiento	15	18	18	20	24	25
" 200% "	23	25	25	26	30	34
" 300% "	33	36	37	37	39	43
Alargamiento porcentual	575	660	645	620	620	575
Desgarro, kg/cm						
Desgarro angular ASTM-D 624-54	33	35	32	32	34	31
Alargamiento residual, %	30	75	75	75	70	70
Deformación permanente después de compresión, expresada en						
- % de H (1)	-	15,45	15,1	-	14,5	13,0
- % de la deflexión (2)	-	60,2	58,6	-	57,2	51,2

(1) H = Altura de la probeta en el inicio

(2) a 25% de deflexión

Ejemplo 2

A título comparativo, se utilizó como carga silícea una sílice precipitada, en un primer caso no impregnada y en un segundo caso impregnada con 4% de alcohol polivinílico 4/125.

La mezcla se efectuó en peso:

- caucho de policloropreno Butaclor MC 30 100
- sílice precipitada 50
- aceite aromático 10
- ácido esteárico 1
- óxido de magnesio calcinado Elastomag 170 4



- polietilen-glicol 4000	2,5
- óxido de zinc	5
- azufre	0,5
- 2-mercaptoimidazolina	0,5

5. La elaboración de esta mezcla se efectuó según la modalidad operatoria llamada "en frío".

La tabla que sigue expone los resultados obtenidos,

10. Demuestra que la presencia de alcohol polivinílico reduce el tiempo de vulcanización y acarrea un aumento importante del módulo y de la resistencia a la ruptura. Además, el estado superficial de los vulcanizados queda muy mejorado.

Alcohol polivinílico (Rhodoviol 4/125, marca registrada) en peso respecto a la sílice	0 %			4 %		
	20	25	30	20	25	30
Rheómetro Monsanto a 150°C						
Par mínimo (Cm)		14,0			12,5	
Par máximo (CM)		87,0			73,0	
(CM - Cm)		73,0			60,5	
Vulcanización a 150°C (minutos)	20	25	30	20	25	30
Resistencia a la ruptura, en kg/cm ²		165	161	185	186	182
Dureza Shore A		76	76	73	73	72
Módulo a 100% de alargamiento		22	24	26	28	29
" 200%		36	35	46	49	51
" 300%		53	50	68	71	76
Alargamiento %		710	730	680	640	600
Desgarro, en kg/cm						

402385



Desgarro angular	52	52	61	60	54
Alargamiento residual, %	85	70	85	75	60
Deformación permanente después de compresión, expresada en:					
- % de H (1)	-	12,2	-	-	10,7
- % de la deflexión (2)	-	49,40	-	-	40,9

(1) H = Altura de la probeta en el inicio.

(2) a 25% de la deflexión

Ejemplo 3

A título comparativo, se utilizó como carga sílice una sílice precipitada, en un primer caso sin impregnar y en un segundo caso impregnada con 4% de alcohol polivinílico 4/125.

La mezcla se efectuó en peso:

	- caucho de estireno-butadieno POLYSAR 1509	100
15.	- sílice precipitada	58,5
	- polietilenglicol 4000	3
	- ácido esteárico	3
	- óxido de zinc	3
	- disulfuro de mercaptobenzotiacilo	1,5
20.	- di-orto-tolil-guanidina	2,25
	- azufre	2,25

La elaboración de esta mezcla se realizó según la modalidad operatoria llamada "en frío".

La tabla que sigue expone los resultados obtenidos. Demuestra que la presencia de alcohol polivinílico acarrea un aumento del módulo más o menos sensible según el tiempo de vulcanización y un neto aumento de la dureza.



Alcohol polivinílico (Rhodoviol 4/125, marca registrada) en peso respecto a la sílice	0 %			4 %		
Reómetro Monsanto a 150°C						
Par mínimo (Cm)	19			19		
Par máximo (CM)	95			95		
(CM - Cm)	76			76		
Vulcanización a 150°C (minutos)	10	15	20	10	15	20
Resistencia a la ruptura, en kg/cm ²	190	190	175	195	180	180
Dureza Shore A	72	73	74	78	77	78
Módulo a 100% de alargamiento	21	20	18	20	25	21
" 200% "	31	25	22	30	40	34
" 300% "	46	40	40	50	57	51
Alargamiento, %	700	600	630	660	600	585
Desgarro, en kg/cm						
Desgarro angular	38	39	39,5	44	43	43
Alargamiento residual, %	65	60	60	65	60	60
Deformación permanente después de compresión, expresada en:						
-% de H (1)	-	12,25	10,65	-	12,10	10,60
-% de la deflexión (2)	-	47,5	40,80	-	47,20	40,90

(1) H = altura de la probeta en el inicio

(2) a 25% de deflexión

Ejemplo 4

Se efectuaron las mezclas según las fórmulas de la tabla que sigue:

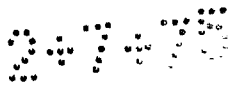


Referencia de las mezclas		1	2	3	4
	Caucho natural	100	100	50	50
	Caucho de polibutadieno Cariflex	-	-	50	50
	Oxido de zinc	4,00	4,00	4,00	4,00
5.	Acido esteárico	3,00	3,00	3,00	3,00
	Polietilenglicol 4000	2,50	2,50	2,50	2,50
	Alcohol polivinílico (Rhodoviol 25/140)	-	2,20	-	2,20
	Disulfuro de mercaptobenzotiacilo	0,50	0,50	0,50	0,50
	Di-orto-tolil-guanidina	1,00	1,00	1,00	1,00
10.	Monosulfuro de tetrametiltiuramo	0,25	0,25	0,25	0,25
	Sílice precipitada Zeosil 45	55,0	55,0	55,0	55,0
	Aceite nafténico claro	10,0	10,0	10,0	10,0
	Azufre	2,30	2,30	2,30	2,30

La elaboración de estas mezclas se realizó según la modalidad operatoria llamada "en caliente".

Las tablas que siguen exponen los resultados que se obtuvieron.

Referencia de las mezclas	1	2
Reómetro Monsanto a 150°C		
Par mínimo (Cm)	6,5	7
Par máximo (CM)	68,0	69
(CM - Cm)	61,5	62



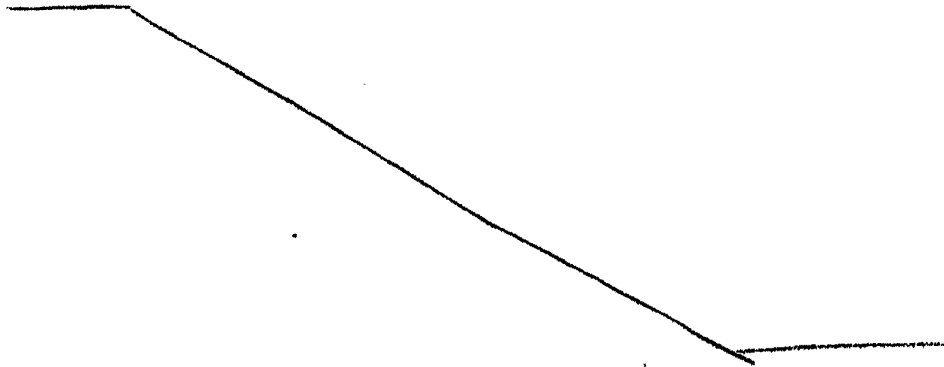
(Continuación Tabla)

Vulcanización a 150°C (minutos)	5	8	10	5	8	10
Resistencia a la ruptura, kg/cm ²	212	202	170	192	175	168
Dureza Shore A	57	56	54	63	64	65
Módulo a 100% de alargamiento	-	-	-	2	2	-
" 200% "	4,0	3,0	3,0	20,0	14,0	12,0
" 300% "	19,0	18,0	15,0	41,0	29,0	27,0
Alargamiento %	730	725	715	620	640	670
Desgarro, kg/cm						
Desgarro angular	77,0	59,0	51,0	70	66	57
Alargamiento residual, %	97	95	90	92	92	95
Deformación permanente después de compresión, expresada en:						
-% de H (1)	-	16,0	-	-	12,8	-
-% de la deflexión (2)	-	62,7	-	-	50,5	-

(1) H = Altura de la probeta en el inicio

(2) A 25% de deflexión

Esta tabla muestra que la adición de alcohol polivinílico causa un aumento muy importante de la dureza y del módulo y menor deformación permanente después de compresión, a pesar del aumento de la dureza.





Referencia de las mezclas		3			4		
5.	Reómetro Monsanto a 150°C						
	Par mínimo (Cm)	27			26		
	Par máximo (CM)	102			90		
	(CM - Cm)	75			64		
Vulcanización a 150°C (minutos)		5	10	15	8	10	15
10.	Resistencia a la ruptura, kg/cm ²	184	166	160	155	154	157
	Dureza Shore A	65	65	66	67	66	65
	Módulo a 100% de alargamiento	2,0	2,0	2,0	6,0	6,0	11,0
	" 200% "	12,0	13,0	13,0	20,0	23,0	29,0
	" 300% "	25,0	26,0	25,0	37,5	37,0	48,0
	Alargamiento, %	740	700	705	675	660	635
	Desgarro, kg/cm						
	Desgarro angular	51,0	53,5	51,0	76,0	80,0	68,5
	15. Alargamiento residual, %	87,0	80,0	80,0	85,0	80,0	80,0
	Deformación permanente después de compresión, expresada en:						
	- % de H (1)	-	11,0	9,7	-	13,1	11,5
	- % de la deflexión (2)	-	42,3	30,1	-	50,7	44,95

20. (1) H = Altura de la probeta en el inicio

(2) a 25% de deflexión

Esta tabla muestra que la adición de alcohol polivinílico causa un aumento sensible del módulo y de la resistencia al desgarro.

25.

Ejemplo 5

Se efectuaron las mezclas según las fórmulas de la



tabla que sigue:

Referencia de las mezclas	1	2
Gauche de nitrilo-butacriló	100,00	100,00
Oxido de zinc	4,00	4,00
5. Acido esteárico	1,00	1,00
Polietylenglicol 4000	2,50	2,50
Alcohol polivinílico (Rhodovil 25/140)	-	2,00
Sílice precipitada Zeosil 45	50,00	50,00
Dioctilftalato	5,00	5,00
10. Disulfuro de mercaptobenzotiazol	0,80	0,80
Monosulfuro de tetrametilioramo	0,40	0,40
Azufre	1,50	1,50

La elaboración de estas mezclas se realizó según la modalidad operatoria llamada "on caliente".

15. La tabla que sigue expone los resultados obtenidos, Muestra que la adición de alcohol polivinílico causa una mejora del módulo y una disminución del par mínimo indicador de la viscosidad.

Referencia de las mezclas	1	2
20. Reómetro Monsanto a 150°C		
Par mínimo (Cm)	34,0	29,0
Par máximo (CM)	96,0	91,0
(CM - Cm)	62,0	62,0

402385



(Continuación Tabla)

Vulcanización a 150°C (minutos)	10	15	20	10	15	20
Resistencia a la ruptura, kg/cm ²	201	221	221	210	219	217
Dureza Shore A	74	75	74	73	74	74
5. Módulo a 100% de alargamiento	28	30	31	28	32	33
" 200% "	56	58	60	62	68	66
" 300% "	83	90	91	112	121	119
Alargamiento, %	585	575	575	505	505	485
Desgarro, kg/cm						
10. Desgarro angular	57,0	58,0	56,0	50,0	52,0	50,0
Alargamiento residual, %	85,0	82,0	82,0	80,0	76,0	76,0
Deformación permanente después de compresión, expresada en:						
- % de H (1)	12,5	9,65	-	10,8	8,45	-
- % de la deflexión (2)	47,4	37,35	-	41,2	32,50	-

15. (1) H = Altura de la probeta en el inicio
 (2) a 25% de deflexión

Ejemplo 6

20. A título comparativo, se utilizó como carga sílice precipitada, en el primer caso sin impregnar y en los otros casos impregnada con 2% en peso de diversos alcoholes polivinílicos y acetato de polivinilo.

La mezcla se efectuó en peso en todos los casos:

- 25.
- Caucho EPDM - Keltan 514 PO 3 100
 - Sílice precipitada 80
 - Aceite nafténico claro 40
 - Acido esteárico 2
 - Oxido de zinc 5

402385



- Polietilén-glicol 4000 4
- Rhodoptax 2 (marca registrada de Rhone Poulenc) 3,5
- Disulfuro de tetrametiltiuramo 0,5
- 5. - Azufre 2,5

La elaboración se efectúa según la modalidad operatoria llamada "en caliente".

Las tablas que siguen exponen los resultados que se obtuvieron:

10.	Referencia de las mezclas	1			2		
	Alcohol polivinílico (Rhodoviol 5/270, marca registrada) en peso respecto a la sílice	0,00 %			2,00 %		
	Reómetro Monsanto a 150°C						
	Par mínimo (Cm)	38			31		
	Par máximo (CM)	88,5			92,5		
15.	Par (CM - Cm)	50,5			61,5		
	Vulcanización a 150°C (minutos)	10	15	20	10	15	20
	Resistencia a la ruptura, kg/cm ²	130	128	131	132	130	131
	Dureza Shore A	73	73	74	75	75	75
	Módulo a 100% de alargamiento	29,0	27,0	27,0	33,0	33,0	34,0
20.	" 200% "	50,0	47,0	48,0	56,0	53,0	51,0
	" 300% "	69,0	69,0	70,0	71,0	74,0	73,0
	Alargamiento, %	545	550	550	520	520	520
	Desgarro, kg/cm						
	Desgarro angular	41,0	41,0	41,0	42,0	40,0	40,0
	Alargamiento residual, %	55,0	53,0	51,0	48,0	50,0	48,0



(Continuación Tabla)

Vulcanización a 150°C (minutos)	10	15	20	10	15	20
Deformación permanente después de compresión, expresada en:						
5. - % de H (1)	15,5	13,8	12,6	14,5	12,3	11,2
- % de la deflexión (2)	61,1	55,6	49,7	57,2	49,5	45,2

(1) H = altura de la probeta en el inicio

(2) 25% de deflexión

10. La adición de alcohol polivinílico causa un aumento de la dureza y una disminución del par mínimo indicador de la viscosidad, disminución que no afecta a las demás propiedades.

Referencia de las mezclas	3			4		
Alcohol polivinílico						
15. (Rhodoviol 4/20 - marca registrada)		2,00 %			0,00 %	
(Rhodoviol 50/125, marca registrada)		0,00 %			2,00 %	
en peso respecto a la sílice						
Reómetro Monsanto a 150°C						
20. Par mínimo (Cm)		32,5			24,5	
Par máximo (CM)		92,0			82,5	
(CM - Cm)		59,5			58,0	
Vulcanización a 150°C (minutos)	10	15	20	10	15	20
Resistencia a la ruptura kg/cm ²	125	132	135	120	123	123
Dureza Shore A	73,1	74	74	75	76	75
25. Módulo a 100% de alargamiento	30	33	33	37	38	38



(Continuación tabla)

Vulcanización a 150°C (minutos)		10	15	20	10	15	20
	Módulo a 200% de alargamiento	54	55	55	61	61	62
	" 300 "	79	81	84	84	85	85
5.	Alargamiento, %	490	495	480	530	520	520
	Desgarro, kg/cm						
	Desgarro angular	38	39	36	41	42	41
	Alargamiento residual, %	42	40	40	45,0	44,0	40,0
	Deformación permanente después de compresión, expresada en:						
10.	- % de H (1)	13,1	10,8	10,4	13,2	10,6	10,1
	- % de la deflexión (2)	52,6	32,2	42,1	53,2	43,1	40,50

(1) H = altura de la probeta en el inicio

(2) a 25% de deflexión

15. La adición de alcohol polivinílico produce un aumento del módulo y la dureza, una mejora del alargamiento residual y un descenso muy neto del par mínimo indicador de la viscosidad, descenso que no afecta a las demás propiedades.

Referencia a las mezclas		5	6
20.	Acetato de polivinilo (Rhodopas A 10, marca registrada)	2,00 %	0,00 %
	(Rhodopas A M 041, marca registrada)	0,00 %	2,00 %
	en peso respecto a la sílice		
25.	Reómetro Monsanto a 150°C		
	Par mínimo (Cm)	28	28
	Par máximo (CM)	87	94

402385



(Continuación tabla)

(CM - Cm)		59			66		
	Vulcanización a 150°C (minutos)	10	15	20	10	15	20
	Resistencia a la ruptura, kg/cm ²	136	132	135	138	136	139
5.	Dureza Shore A	73	73	74	74	74	74
	Módulo a 100% de alargamiento	33,0	34,0	36,0	30,0	32,0	32,0
	" 200% "	56,0	57,0	57,0	54,0	52,0	52,0
	" 300% "	77,0	77,0	78,0	74,0	75,0	75,0
	Alargamiento, %	520	510	500	500	490	490
10.	Desgarro, kg/cm						
	Desgarro angular	38,0	38,0	39,0	36,0	38,0	34,5
	Alargamiento residual, %	50,0	48,0	48,0	47,0	46,0	40,0
	Deformación permanente después de compresión, expresada en:						
	- % de H (1)	15,0	13,0	11,9	14,2	12,1	10,5
15.	- % de la deflexión (2)	60,5	53,0	48,0	57,3	48,6	42,8

(1) H = altura de la probeta en el inicio

(2) A 25% de deflexión

La presencia de alcohol polivinílico produce un aumento del módulo y un descenso del par mínimo indicador de la viscosidad, sin afectar a las demás propiedades.

Ejemplo 7.

En este ejemplo se demuestra la influencia de una proporción creciente de alcohol polivinílico. En un primer caso se utiliza una sílice no impregnada, y en los otros casos una sílice impregnada con un porcentaje en peso creciente de alcohol polivinílico.

Para ello, la mezcla se efectúa en todos los ca-

402385



sos en peso:

	- Caucho EPDM - Keltan 514 PO ₃	100
	- Sílice precipitada	80
	- Aceite nafténico claro	40
5.	- Acido esteárico	2
	- Oxido de zinc	5
	- Polietilen-glicol 4000	4
	- Rhodoptax 2 (marca registrada de Rhône Poulenc)	3,5
	- Disulfuro de tetrametiltiuramo	0,5
10.	- Azufre	2,5

La elaboración se efectúa según la modalidad operatoria llamada "en caliente".

Las tablas indican los resultados obtenidos. Demuestran que se obtiene un óptimo con la mezcla 4. En todos los casos se advierte mejora del módulo, de la dureza, de la deformación permanente a la compresión y del alargamiento residual.

Referencia de las mezclas		1			2		
Alcohol polivinílico (Rhodoviol 4/125, marca registrada) en peso respecto a la sílice		0 %			0,50 %		
20.	Reómetro Monsanto a 150°C						
	Par mínimo (Cm)	22,0			21,0		
	Par máximo (CM)	86,0			87,5		
	(CM - Cm)	64,0			66,5		
Vulcanización a 150°C (minutos)		10	15	20	10	15	20
25.	Resistencia a la ruptura, kg/cm ²	142	145	148	138	143	145
	Dureza Shore A	72	72	75	74	76	76

402385



(Continuación Tabla)

Vulcanización a 150° C (minutos)	10	15	20	10	15	20
Módulo a 100% de alargamiento	20,0	20,0	21,0	24,0	26,0	28,0
" 200% "	28,0	30,0	35,0	33,0	36,0	42,0
5. " 300% "	42,0	42,0	46,0	46,0	47,0	54,0
Alargamiento, %	660	640	600	620	610	570
Desgarro, kg/cm						
Desgarro angular	39,0	39,5	39,0	40,5	41,0	41,0
Alargamiento residual, %	85	75	70	72	70	66
10. Deformación permanente a la compresión, expresada en:						
- % de H (1)	15,3	12,6	9,95	14,9	11,8	9,4
- % de la deflexión (2)	61,4	50,60	39,90	59,8	48,6	33,10

(1) H = altura de la probeta en el inicio

15. (2) a 25% de deflexión

Referencia de las mezclas	3	4	5
Alcohol polivinílico (Rhodoviol 4/125, marca registrada)			
20. en peso respecto a la sílice	4%	10%	20%
Reómetro Monsanto a 150° C			
Par mínimo (Cm)	21,0	19,0	13,5
Par máximo (CM)	98,0	107,5	101,5
(CM - Cm)	77,0	88,5	88,0



(Continuación Tabla)

Vulcanización a 150°C (minutos)	10	15	20	10	15	20	10	15	20
Resistencia a la ruptura, kg/cm ²	136	140	129	132	130	130	72	70	74
Dureza Shore A	72	74	76	77	79	82	74	77	77
Módulo a 100% de alargamiento	37,0	42,0	44,0	44,0	48,0	52,0	40,0	41,0	47,0
5. Módulo a 200% de alargamiento	57,0	64,0	64,0	75,0	82,0	85,0	52,0	55,0	61,0
Módulo a 300% de alargamiento	72,0	84,0	90,0	95,0	105,0	103,0	64,0	70,0	66,0
Alargamiento, %	570	530	520	520	490	475	530	490	490
Desgarro, kg/cm									
Desgarro angular	41,0	39,5	38,5	38,0	36,0	36,0	32,0	32,0	32,0
10. Alargamiento residual, %	64,0	52,0	46,0	52,0	44,0	38,0	40,0	34,0	25,0
Deformación permanente a la compresión, expresada en:									
-% de H (1)	11,7	9,15	7,8	9,9	7,7	6,6	9,3	6,9	5,6
-% de la deflexión (2)	46,8	36,8	31,9	40,1	31,3	26,8	37,6	28,1	22,4

(1) H = altura de la probeta en el inicio

15. (2) a 25% de deflexión

Ejemplo 8

Se efectuaron las mezclas según las fórmulas de la tabla que sigue.

Referencia de las mezclas	1	2
20. Caucho EPDM Keltan 514 PO ₃	100,00	100,00
Silicato precipitado (Zeolox 25)	80,00	80,00
Aceite naftónico claro	40,00	40,00



(Continuación de la Tabla)

Referencia de las mezclas	1	2
Acido esteárico	4,00	4,00
Oxido de zinc	5,00	5,00
5. Polietilen-glicol 4000	4,00	4,00
Rhodeptax 2 (marca registrada de Rhône Poulenc)	3,50	3,50
Disulfuro de tetrametiltiuramo	0,50	0,50
Azufre	2,50	2,50
Alcohol polivinílico (Rhodoviol 25/100 M)	-	4,00

10. La elaboración se efectuó según la modalidad operatoria llamada "en caliente".

La tabla que sigue expone los resultados obtenidos. Muestra que la adición de alcohol polivinílico produce mejora de su módulo, del alargamiento residual, de la dureza, de la deformación permanente a la compresión y de la resistencia al desgarro.

15.

Referencia de las mezclas	1			2		
Reómetro Monsanto a 150°C						
Par mínimo (Cm)	8,0			7,0		
20. Par máximo (CM)	85,0			89,0		
(CM - Cm)	77,0			82,0		
Vulcanización a 150°C (minutos)	10	15	20	10	15	20
Resistencia a la ruptura kg/cm ²	124	115	105	110	106	100
Dureza Shore A	60	64	64	65	67	68
25. Módulo a 100% de alargamiento	-	-	-	-	-	-



(Continuación de la tabla)

Vulcanización a 150°C (minutos)	10	15	20	10	15	20
Módulo a 200% de alargamiento	-	-	-	-	-	-
" 300% "	22,0	28,0	30,0	38,0	40,0	42,0
5. Alargamiento, %	620	560	500	480	420	380
Desgarro, kg/cm						
Desgarro angular	22,0	22,0	24,0	30,5	30,0	28,0
Alargamiento residual, %	35	25	20	20	10	10
Deformación permanente después de compresión, expresada en:						
10. - % de H (1)	10,5	7,5	6,40	9,80	6,50	5,9
- % de la deflexión (2)	42,3	29,7	25,60	39,5	26,6	24,1

(1) H = altura de la probeta en el inicio

(2) a 25% de la deflexión

Ejemplo 9

15. Se efectuaron las mezclas según las fórmulas de la tabla que sigue:

Referencia de las mezclas	1	2	3
20. Caucho EPDM Keltan 514 PO ₃	100,00	100,00	100,00
Arcilla caolínica	150,00	150,00	150,00
Aceite nafténico claro	40,00	40,00	40,00
Polietilenglicol 4000	6,00	6,00	6,00
Alcohol polivinílico (Rhodoviol 25/140)	0,00	6,00	0,00
Acido esteárico	3,00	3,00	3,00
Oxido de zinc	5,00	5,00	5,00
25. Rhodetax 2 (marca registrada de Rhone Poulenc)	2,00	2,00	2,00



(Continuación de la Tabla)

Referencia de las mezclas	1	2	3
Disulfuro de tetrametiltiuramo	0,30	0,30	0,30
Azufre	2,00	2,00	2,00

5. La elaboración se efectuó según la modalidad operatoria llamada "en caliente" para las mezclas 1 y 2 y según la modalidad operatoria llamada "en frío" para la mezcla 3.

La tabla que sigue expone los resultados obtenidos. Demuestra que la presencia de alcohol polivinílico produce un aumento muy neto del módulo, de la dureza y de la resistencia al desgarro.

Referencia de las mezclas	1			2			3		
15. Par máximo (CM)	4,0			6,5			5,5		
(CM - Cm)	49,0			66,5			59,0		
	45,0			60,0			53,5		
Vulcanización a 150°C (minutos)	8	10	15	8	10	15	8	10	15
20. Resistencia a la ruptura kg/cm ²	113	125	125	126	117	112	105	116	108
Dureza Shore A	50	51	52	63	64	67	53	54	55
Módulo a 100% de alargamiento	10,0	12,0	12,0	20,0	23,0	23,0	12,0	12,0	14,0
Módulo a 200% de alargamiento	12,0	14,0	14,0	24,0	25,0	26,0	14,0	15,0	16,0
Módulo a 300% de alargamiento	13,0	16,0	16,0	30,0	30,0	31,0	16,0	17,0	16,0
25. Alargamiento, %	840	760	730	650	615	580	695	660	610



(Continuación Tabla)

Vulcanización a 150°C (minutos)	8	10	15	8	10	15	8	10	15
Desgarro, kg/cm									
Desgarro angular	19,0	18,5	19,5	26,5	27,0	27,0	18,5	19,5	20,5
5. Alargamiento residual, %	65,0	64,0	60,0	65,0	64,0	60,0	62,0	60,0	58,0
Deformación permanente a la compresión, ex- presada en:									
-% de H (1)	23,4	23,2	20,9	22,2	21,8	16,5	19,5	18,1	14,8
-% de la deflexión (2)	93,6	92,8	84,2	88,8	27,1	68,1	79,5	72,5	59,6

10. (1) H = altura de la probeta en el inicio

(2) a 30% de deflexión

Ejemplo 9 bis

Se efectuaron las mezclas según las fórmulas de la tabla que sigue:

Referencia de las mezclas	1	2	3
15. Caucho EPDM Keltan 514 PO ₃	100,00	100,00	100,00
Oxido de zinc	5,00	5,00	5,00
Acido esteárico	2,00	2,00	2,00
Aceite naftónico claro	60,00	60,00	60,00
20. Sílice térmica	200,00	200,00	200,00
Polietilen-glicol 4000	4,00	4,00	4,00
Alcohol polivinílico (1) (Rhodoviol 25/140)	0,00	8,00	0,00
Rhodeptax 2 (marca registrada de Rhone Poulenc)	2,00	2,00	2,00

402385



(Continuación Tabla)

Referencia de las mezclas	1	2	3
Disulfuro de tetrametiltiuramo	1,00	1,00	1,00
Azufre	1,50	1,50	1,50

5. La elaboración se efectuó según la modalidad operatoria llamada "en caliente" para las mezclas 1 y 2 y según la modalidad operatoria llamada "en frío" para la mezcla 3.

10. La tabla que sigue expone los resultados obtenidos. Demuestra que la presencia de alcohol polivinílico produce mejora del alargamiento residual, de la dureza, del módulo y de la deformación permanente a la compresión.

Referencia de las mezclas	1			2			3		
	10	15	20	10	15	20	10	15	20
15. Reómetro Monsanto a 150°C									
Par mínimo (Cm)	18,5			13,50			22,0		
Par máximo (CM)	71,0			81,00			81,0		
(CM - Cm)	52,5			67,50			59,0		
20. Vulcanización a 150°C (minutos)	10	15	20	10	15	20	10	15	20
Resistencia a la ruptura, kg/cm ²	93	99	101	68	68	66	118	112	106
Dureza Shore A	55	56	60	71	72	73	58	59	60
Módulo a 100% de alargamiento	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Módulo a 200% de alargamiento	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Módulo a 300% de alargamiento	4	4	5	24	18	18	9	9	10

402385



(Continuación tabla)

Vulcanización a 150°C (minutos)	10	15	20	10	15	20	10	15	20
Alargamiento, %	945	840	810	580	570	575	720	710	710
Desgarro kg/cm									
5. Desgarro angular	19,5	25,3	21,0	28,4	25,5	27	27,0	26,0	27,5
Alargamiento residual, %	80	75	75	50	45	45	70	65	65
Deformación permanente después de compresión, expresada en:									
-% de H (1)	20,95	16,9	12,45	12,55	8,3	6,3	16,3	14,2	10,2
-% de la deflexión (2)	83,0	66,6	48,0	49,7	33,2	24,1	64,8	56,2	40,3

10. (1) H = altura de la probeta en el inicio

(2) a 25% de deflexión

Ejemplo 10

Se efectuaron las mezclas según las fórmulas de la tabla que sigue:

15.	Referencia de las mezclas	1	2
	Caucho EPDM Keltan 514 PO ₃	100	100
	Sílice precipitada	80	80
	Aceite nafténico claro	40	40
	Acido esteárico	2	2
20.	Oxido de zinc	5	5
	Diethyl-glicol	6	6
	Rhodeptax 2 (marca registrada de Rhone Poulenc)	3,5	3,5
	Disulfuro de tetrametiltiuramo	0,5	0,5

402385



(Continuación Tabla)

Referencia de las mezclas	1	2
Azufre	2,5	2,5
Alcohol polivinílico 4/125		2

5. En la fórmula 2 se hizo hinchar previamente en caliente el alcohol polivinílico en el dietilenglicol.

La elaboración se realizó según la modalidad operatoria llamada "en frío".

10. La tabla que sigue expone los resultados obtenidos. Demuestra que la adición de alcohol polivinílico produce mejoras del módulo y de la deformación permanente después de compresión.

Referencia de las mezclas	1			2		
Alcohol polivinílico 4/125 en peso respecto a la sílice				2,5 %		
15. Reómetro Monsanto a 150°C						
Par mínimo (Cm)	36			26		
Par máximo (CM)	84			89		
(CM - Cm)	48			63		
Vulcanización a 150°C (minutos)	10	15	20	10	15	20
20. Resistencia a la ruptura, kg/cm ²	125	123	126	132	130	131
Dureza Shore A	69	69	70	69	70	70
Módulo a 100% de alargamiento	28	26	26	34	36	36
" 200% "	47	44	45	56	55	53
" 300 "	65	65	66	78	75	77
25. Alargamiento, %	520	525	525	505	495	505

402385



(Continuación Tabla)

Vulcanización a 150°C (minutos)	10	15	20	10	15	20
Desgarro, kg/cm						
Desgarro angular	38	38	38	36	36,5	37
5. Alargamiento residual, %	52	50	48	43	42	42
Deformación permanente después de compresión, expresada en:						
- % de H (1)	14	13	11,5	13,5	10	9
- % de la deflexión (2)	68	52	47	53	38	37

(1) H = altura de la probeta en el inicio

10. (2) a 25% de deflexión

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente francesa nº 71.17 263 del 6 de Mayo de 1.971.

15.

1. Procedimiento para mejorar las propiedades de los elastómeros reforzados con cargas silíceas, por incorporación a la mezcla vulcanizable de un aditivo que es un alcohol polivinílico o un acetato de polivinilo, caracterizado en que el porcentaje en peso del aditivo está comprendido entre 0,5 y 20% en peso del elastómero o 0,5 y 10% en peso de la carga silícea y el porcentaje de ésta respecto al elastómero está comprendido entre 5 y 250%.

20.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, en que el elastómero es caucho natural, copolímeros de butadieno-estireno, polibutadieno, caucho butí-

25.

402385



lico, cis-poliisopreno, policloropreno, polímeros ternarios de etileno/propileno/dienos monómeros, etcétera.

5. 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la carga silíceas es una carga natural, como las arcillas y los caolinos, o una carga sintética, como las sílices precipitadas, las sílices térmicas, los silicoaluminatos precipitados y los silicatos de calcio precipitados.

10. 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el aditivo se introduce directamente en la mezcla, o incorporado a un producto solubilizante o hinchante añadido a la mezcla o mezclado previamente con la carga silíceas en suspensión acuosa, la cual después de secado se agrega a la mezcla, o mezclado previamente al elastómero.

15. 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por añadirse a la mezcla de elastómeros, cargas silíceas y aditivo compuestos tales como aceites, pigmentos, cargas inertes, óxido de zinc, antioxidantes, ignífugos, agentes vulcanizantes y aceleradores de la vulcanización.

6. Procedimiento para mejorar las propiedades de los elastómeros reforzados con cargas silíceas.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 34 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 5 de Mayo de 1972.

p.a.

JAIMÉ ISERKA

Elencdo. JOSE F. NIELO

