



8  
419440

Int. Cl.: C08D

419440

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA VULCANIZACION DE COMPOSICIONES A BASE DE COPOLIMEROS ELASTOMERICOS DE FLUORURO DE VINILIDENO", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a composiciones vulcanizables a base de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno, a un procedimiento para la vulcanización de dichas composiciones y, por último, a las composiciones vulcanizadas así obtenidas.

5.

Los elastómeros vulcanizados a base de copolímeros de fluoruro de vinilideno son bien conocidos y se utilizan ampliamente en diferentes y múltiples campos de aplicación debido a su elevada estabilidad térmica y buena resistencia a un gran número de combustibles, lubricantes, disolventes y

10.



419440

productos similares, aún a elevada temperatura.

- Estos productos vulcanizados se utilizan, particularmente, como juntas, ya sea estáticas o dinámicas, en el campo del motor, de la mecánica, de la química, de la aeronáutica y naval, como prendas de vestir protectoras para el contacto con agentes químicos agresivos y como vainas para cables eléctricos cuando se exponen a intensas radiaciones térmicas.
- 5.

- Los procedimientos conocidos hasta ahora para la vulcanización de los copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno se basan, principalmente, en el empleo de derivados poliamínicos, los cuales, por lo general, no ejercen una buena acción vulcanizante y no imparten aquellas buenas características que se derivan de la exigencia del empleo práctico. Una pobre resistencia al envejecimiento con temperaturas elevadas y una resistencia insuficiente a la deformación permanente bajo compresión durante largos períodos, especialmente a temperaturas elevadas, representan las limitaciones más importantes para el empleo de los elastómeros así vulcanizados.
- 10.
- 15.

- Es muy importante obtener productos vulcanizados a partir de elastómeros fluorados que presenten buenas propiedades mecánicas y, en primer lugar, entre éstas, la resistencia a la deformación permanente bajo compresión durante períodos de tiempo bastante prolongados, con una amplia gama de temperaturas, junto con una elevada estabilidad al envejecimiento térmico, a temperaturas tan elevadas como el 275°C y superiores.
- 20.
- 25.

- Una de las mayores ventajas que proporciona el empleo de dichos elastómeros fluorados vulcanizados consiste en el amplio campo de aplicación de juntas, tanto estáticas como dinámicas, para la retención de fluidos de naturaleza química diversa y agresiva bajo presión, a temperaturas aún elevadas. En el empleo práctico, el elastómero fluorado vulcanizado se comprime de forma continua durante prolongados períodos de
- 30.

419440

8 gc



tiempo; cuando, en estas aplicaciones, el artículo vulcanizado sufre una deformación permanente por compresión, se compromete seriamente la hermeticidad y, por consiguiente, se originan pérdidas de fluido.

5. Este inconveniente resulta tanto mas evidente cuanto mayor es la temperatura y cuanto mayor es el tiempo durante el cual se comprime el elastómero fluorado y vulcanizado.

10. Es de igual modo importante que en las aplicaciones de junta en general, los artículos vulcanizados derivados de copolímeros de fluoruro de vinilideno presenten una resistencia química adecuada como la que se requiere, normalmente, a la clase de elastómeros fluorados.

15. Por consiguiente, el objeto de este invento consiste en la obtención de composiciones vulcanizables a base de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno que estén exentas de los inconvenientes antes citados.

20. Otro objeto consiste en proporcionar un procedimiento para el vulcanizado de composiciones a base de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno, que esté exento de los inconvenientes antes indicados.

Un tercer objeto consiste, asimismo, en proporcionar composiciones vulcanizadas a base de composiciones elastoméricas de fluoruro de vinilideno que estén exentas de los inconvenientes antes referidos.

25. Estos y otros objetos se obtienen con composiciones vulcanizables que contienen:

30. I) 100 partes en peso de un copolímero elastomérico saturado y lineal de fluoruro de vinilideno con uno o mas monómeros fluorados o cloro-fluorados etilénicamente insaturados, como, por ejemplo, 1-hidropentafluoropropeno; 2-hidropentafluoropropeno; 1,1,-dihidrotetrafluoropro-



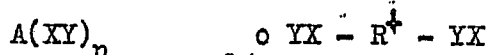
peno, hexafluoropropeno, tetrafluoroetileno, trifluorocloroetileno y similares;

5. II) 1-40 partes en peso de un aceptor de ácidos inorgánicos constituido por uno o más óxidos básicos de metales divalentes elegidos del grupo que incluye óxido de magnesio, óxido de calcio, monóxido de plomo, óxido de zinc y/o uno o mas fosfitos básicos de plomo, eventualmente en forma de complejos o quelatos catiónicos;

10. III) 0,5-10 partes en peso de uno o mas compuestos básicos elegidos del grupo que incluye hidratos de calcio, estroncio y bario, las sales metálicas de ácidos débiles como carbonatos, benzoatos y fosfatos de calcio, estroncio, bario, sodio y potasio, eventualmente en forma de complejos con los agentes normales quelantes o acomplejantes catiónicos del tipo bien conocido por los expertos en el arte;

15. y, según el presente invento;

20. IV) 0,5-15 partes en peso de un agente vulcanizante a base de uno o mas compuestos polihidroxílicos y/o politiólicos de las fórmulas generales:



25. en donde A es un radical arilénico,  
n es un número entero superior o igual a 2,

X es O o S,  
 Y es hidrógeno y/o un metal alcalino,  
 R<sup>+</sup> es un radical alquilénico, mono o polialquilenarílico, mono o poli-  
 -alquilencicloalquilico y alquilen-  
 diarilénico,

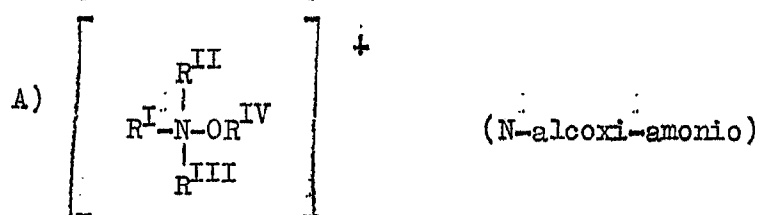
30. como por ejemplo: polifenoles tales como hidroquinona,



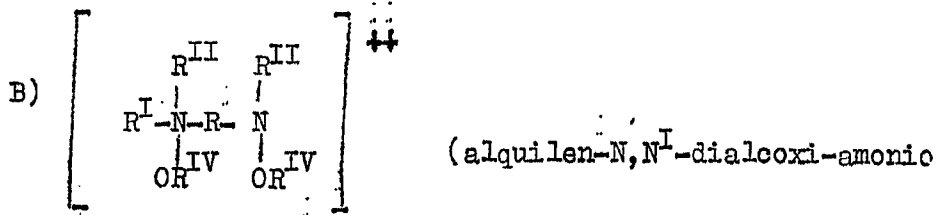
5. resorcina, catecol, naftoles, bisfenoles y sus deriva-  
 dos conteniendo en el anillo aromático y/o en el grupo  
 alifático (R<sup>†</sup> = alquilendarileno) substituyentes dis-  
 tintos de hidrógeno y, más particularmente, halógenos  
 tales como cloro y flúor, dioles alifáticos y cicloa-  
 lifáticos inferiores como 1,4-butandiol; dioles dial-  
 quilencicloalifáticos como 1,4-dihidroximetilenciclo-  
 hexano y dioles dialquilenaromáticos, como 1,4-dihidro-  
 ximetilen-benceno y los derivados tiólicicos correspon-  
 10. dientes, y las sales alcalino metálicas de todos los  
 compuestos antes citados en combinación con

V) 0,05-5 partes en peso de un acelerador de vulcani-  
 zación a base de un hidrato o sal de cationes del  
 tipo indicado a continuación con A), B) y C):

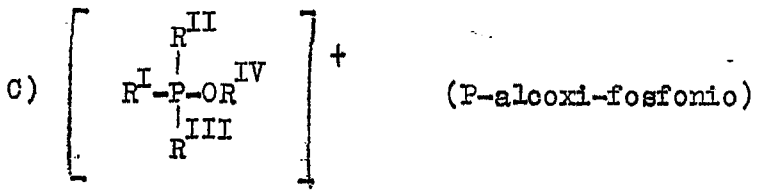
15.



20.



25.



en las que  
 R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup> y R<sup>III</sup>, iguales o diferentes, pueden ser  
 grupos de alquilo, cicloalquilo, arilo al-  
 quilenario, oxialquilo o polioxialquilo con

30.



5. el grupo OH terminal libre o eterificado, con-  
 teniendo de 1 a 18 átomos de carbono y, de pre-  
 ferencia de 1 a 12; grupos -CH= pertenecientes a  
 anillos aromáticos o heterocíclicos, o grupos  
 -CH<sub>2</sub>- pertenecientes a anillos cicloalifáticos o  
 heterocicloalifáticos;

R<sup>IV</sup> puede ser hidrógeno, un grupo alquílico oxialquí-  
 lico o polioxialquílico con el grupo OH terminal  
 libre o eterificado; por último

10. R puede ser un grupo alquilénico, cicloalquilénico  
 o dialquilencicloalquílico con 2 a 18 átomos de  
 carbono, o un grupo dialquilarilénico conteniendo  
 de 8 a 12 átomos de carbono;

15. con aniones orgánicos e inorgánicos, tales como haluros oxa-  
 latos, formatos, estearatos, benzoatos y similares.

20. Las composiciones vulcanizables del tipo antes des-  
 crito se vulcanizan según un procedimiento que también consti-  
 tuye un objeto de este invento y que comprende, primero, ca-  
 lentar dichas composiciones, bajo presión, a temperaturas com-  
 prendidas entre 130°C y 200°C, de preferencia entre 160°C y  
 200°C, durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 60  
 minutos y, de preferencia, de 1 a 20 minutos; a continuación  
 los artículos así obtenidos se post-vulcanizan en una estufa  
 u horno, bajo presión atmosférica, a temperaturas comprendidas  
 25. entre 130°C y 315°C, de preferencia entre 200 y 275°C, durante  
 un período de tiempo comprendido entre 5 y 48 horas y, de pre-  
 ferencia entre 10 y 24 horas.

30. Se ha descubierto, sorprendentemente, que las compo-  
 siciones vulcanizables del presente invento pueden transformar-  
 se en artículos de cualquier forma y tamaño, mediante moldeo  
 por extrusión y subsiguiente vulcanización o por moldeo y si-  
 multánea vulcanización, adoptando aún tecnología de inyección



altamente automatizadas.

5. Estos artículos presentan una resistencia excelente a la deformación permanente bajo compresión, una mínima tendencia al prevulcanizado en función del tiempo y de la temperatura de almacenamiento o de las temperaturas de las tecnologías particulares de elaboración, con por ejemplo extrusión y, además, una elevada resistencia al envejecimiento térmico. Asimismo, estos artículos pueden acoplarse a substratos metálicos, frente a los cuales muestran una adhesión excepcional aún a temperaturas elevadas, por ejemplo superiores a 250°C.

15. Se ha apreciado, asimismo, que las composiciones que contienen los aditivos 1) a 5) anteriores no producen pegajosidad ni ensucian los moldes, por lo que prácticamente no existen desperdicios, asegurando por tanto elevadas normas de producción y ciclos de elaboración muy regulares.

20. El procedimiento del invento resulta particularmente apropiado en el caso de polímeros que contienen de 30 a 70 moles % de fluoruro de vinilideno y de 70 a 30 moles % de 1-hidropentafluoropropeno y/o hexafluoropropeno o para terpolímeros de fluoruro de vinilideno/tetrafluoroetileno/hexafluoropropeno y/o 1-hidropentafluoropropeno, en donde los porcentajes de los tres monómeros están comprendidos entre 40 y 80 30 y 10 y aún 30 y 10 moles %, respectivamente.

25. De forma mas general, el procedimiento del presente invento puede aplicarse, ventajosamente, a cualquier material polimérico saturado y fluorado de tipo elastomérico que contenga, opcionalmente, substituyentes diferentes de flúor o cloro y también a las mezclas de dos o mas elástómeros fluorados.

30. Los compuestos preferidos que se emplean como aceleradores según este invento están constituidos, por lo gene-



419440

- ral, de derivados en los que, en las fórmulas A, B) y C),  $R^I$  y  $R^{II}$  son idénticos y representan grupos  $-CH_2-$  pertenecientes, ambos a un anillo cicloalifático o heterocicloalifático, como, por ejemplo, el anillo piperidínico, y  $R^{III}$  y  $R^{IV}$ , asimismo idénticos, representan un grupo  $CH_3$ , o  $R^I$ ,  $R^{II}$  y  $R^{III}$ , idénticos o diferentes, representan radicales alquílicos o cicloalquílicos conteniendo 12 átomos de carbono a lo sumo,  $R^{IV}$  representa un radical alquílico con un número reducido de átomos de carbono y, de preferencia, metilo o etilo, R es un radical alquilénico conteniendo de 2 a 8 átomos de carbono y los aniones son haluros tales como el cloruro, el fluoruro, el bromuro y el yoduro, o de tipo orgánico como el oxalato, el formiato, el estearato, el benzoato y similares.
5. 15. Estos compuestos pueden prepararse a partir de monoaminas y diaminas terciarias alifáticas, cicloalifáticas, heterocicloalifáticas, aromáticas y heterocíclicas o a partir de derivados de hidroxilamina según los métodos de preparación que son bien conocidos por la literatura.
10. 20. La cantidad de acelerador que ha de utilizarse en el procedimiento de este invento, si bien está comprendida dentro de los límites antes citados, depende de la solubilidad del aditivo en el elastómero fluorado, de si se encuentran presentes en el aditivo impedimentos estéricos, del grado de alcalinidad de la composición vulcanizable y de muchos otros factores vinculados a los otros aditivos particulares utilizados, del tipo, forma y tamaño del artículo que ha de prepararse, de las condiciones de vulcanización y del sistema y naturaleza del calentamiento durante la vulcanización. Las
15. 25. composiciones vulcanizables de conformidad con este invento pueden contener, además de las substancias antes referidas en 1)-5), negro de humo, rellenos blancos y coloreados, agentes
- 30.



plastificantes y lubricantes conocidos como estearatos, arilfosfatos, polieteres, poliesteres, polietileno y otros aditivos conocidos de conformidad con las tecnologías adoptadas comúnmente por los usuarios de elastómeros fluorados.

5. Los componentes de las composiciones vulcanizables de este invento pueden incorporarse fácilmente al copolímero elastomérico de fluoruro de vinilideno, ya sea de forma separada o en mezcla previa, o pueden solubilizarse en disolventes y luego ser absorbidos por rellenos inertes con un gran área superficial, sin que se produzca ningún fenómeno secundario indeseado, como la eflorescencia superficial producida por el fenómeno de migración interna dentro de la composición vulcanizable.
- 10.

- De este modo se pueden alcanzar buenas velocidades de vulcanización con las temperaturas normales de elaboración sin, que por ello, se observe riesgo alguno de prevulcanización en las etapas de elaboración preliminares que preceden a operación actual de vulcanización.
- 15.

- Por último, otra ventaja de conformidad con este invento consiste en la completa eliminación del fenómeno indeseado de "contracción de rebaba" en la vulcanización con el molde cerrado y bajo presión de los artículos elastoméricos fluorados, particularmente en el caso de juntas de anillo "O".
- 20.

- En una realización preferida del procedimiento según este invento, la mezcla del acelerador (0,1-1,2 partes en peso) y el agente de vulcanización (1-6 partes en peso) se adiciona al elastómero fluorado (100 partes en peso) antes de la adición del aceptor de ácido (2-10 partes en peso), de los compuestos básicos (3-7 partes en peso), de los rellenos de refuerzo e inertes, de los lubricantes, de los plastificantes y de otros aditivos posibles.
- 25.
- 30.



- Cuando se procede de este modo se obtiene una vulcanización rápida, controlada y uniforme, sin riesgo alguno de fenómenos indeseados, como es la prevulcanización durante las diversas etapas de elaboración de la mezcla o durante su almacenamiento. De modo análogo se evita cualquier riesgo de pérdida por volatilización durante la preparación y la conservación de las composiciones vulcanizables; además, no se precisan precauciones especiales por parte del personal que atiende las operaciones.
- 5.
10. Los elastómeros vulcanizados obtenidos a partir de las composiciones según el presente invento tienen utilidad de aplicación como juntas, tanto estáticas como dinámicas, en el campo del motor, de la mecánica y naval como ropas de vestir protectoras contra el contacto con agentes químicos agresivos y como vainas para cables eléctricos cuando se exponen a intensas radiaciones térmicas.
- 15.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para una mejor ilustración del invento y en modo alguno deben interpretarse como una limitación del mismo.

20. EJEMPLO 1.

- Se introdujeron 100 mg de N-metil-piperidina al 95% (0,95 mol) en un matraz de vidrio de 400 cc y luego se adicionaron 125 cc de alcohol metílico anhidro. Se adicionaron, durante 30 minutos, y con suave agitación, 113 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% en peso (1,0 mol al 100% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a la solución metanólica de N-metilpiperidina, al tiempo que se refrigeraba el matraz con un baño de circulación de agua para evitar la elevación de la temperatura por encima de 25°C. Al cabo de dos horas, se adicionó un exceso de 34 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% en peso (0,33 mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 100%). El curso de la reacción se siguió con un medidor de pH equipado con un electrodo de referencia de calomelano. Se completó la reacción durante 24 horas, pasando el pH de
- 25.
- 30.



un valor inicial superior a 12 a un valor de 8,4.

Se destruyó el exceso de  $H_2O_2$  in situ utilizando un catalizador de paladio soportado por un material inerte.

- Después de separar por filtración el catalizador de paladio se destiló el filtrado bajo una presión residual de 2 mm de Hg a  $40^\circ C$  para separar por completo el alcohol metílico y el agua, obteniéndose 145 g de un producto líquido que, con el análisis de RMN resultó estar constituido por el N-óxido de N-metilpiperidina.
5. Se hicieron reaccionar en un matraz de vidrio, equipado con termómetro, agitador, refrigerador de reflujo y embudo de goteo, 135 g del producto así obtenido con 152 g de  $CH_3I$  (1,07 mol) a una temperatura de  $42^\circ C$  (temperatura de reflujo del  $CH_3I$ ) durante dos horas.
10. Después de separar por destilación el exceso de yoduro metílico bajo una presión residual de 40 mm de Hg, a una temperatura de  $45^\circ C$ , se obtuvieron 195 g de un producto líquido que, con el análisis resultó estar constituido por yoduro de N-metoxi-N-metilpiperidinio.
15. Los datos contenidos en la tabla A ilustran la eficaz acción reticuladora de los sistemas de vulcanización para elastómeros fluorados conteniendo yoduro de N-metoxi-N-piperidinio.
20. Para estas pruebas se utilizaron mezclas constituidas por 100 partes en peso de elastómero fluorado compuesto por un copolímero de fluoruro de vinilideno/1-hidropentafluoropropeno, en una relación molar de 4/1, con una viscosidad Mooney ML (1+4) a  $100^\circ C = 75$  y un peso específico a  $25^\circ C$  de 1,816 g/cc (producto comercial conocido como "Tecnoflon SL" de Montedison S.p.A. - Milan), 5 partes en peso de óxido de magnesio con elevada actividad superficial, 30 partes en peso de negro de humo MT, 5 partes en peso de  $Ca(OH)_2$ , 1,2 partes en peso de
- 25.
- 30.

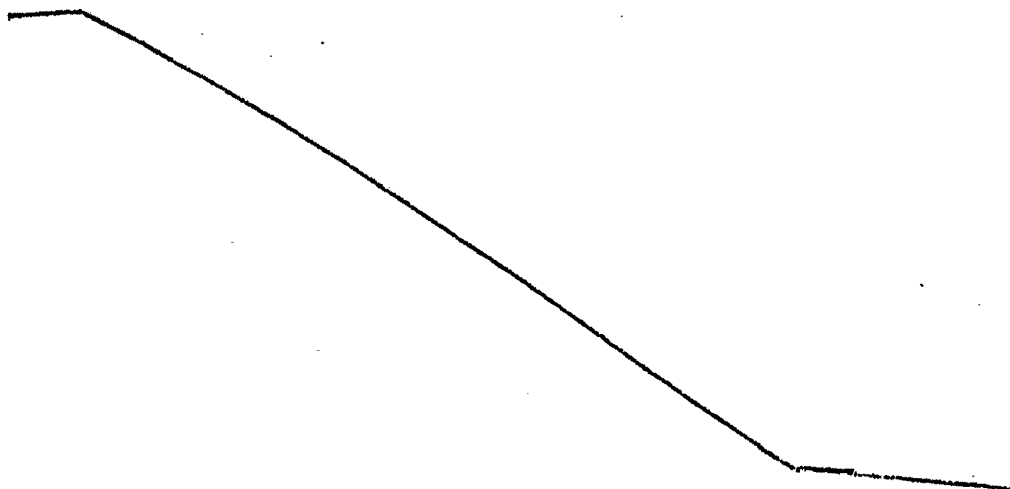
419440



hidroquinona y cantidades variables de yoduro de N-metoxi-N-metilpiperidinio.

5. Se absorbió el yoduro de N-metoxi-N-metilpiperidinio sobre silicato cálcico al 60% en peso, se mezcló luego con hidroquinona y, a continuación, se incorporó al elastómero bruto, en una mezcladora equipada con rodillos refrigerados por circulación de agua, o sea antes de incorporar los otros componentes de la mezcla.

10. De este modo se prepararon 4 mezclas que se vulcanizaron subsiguientemente durante 5 minutos a 170°C bajo presión y luego se post-vulcanizaron en una estufa, con circulación y renovación de aire, a 250°C durante 20 horas, más una elevación gradual de la temperatura de 100 a 250°C durante 5 horas. De la comparación de los datos de deformación por compresión, los
15. datos de prevulcanización Mooney y las propiedades mecánicas contenidas en la tabla A, se aprecia que la prueba (1) (mezcla sin el acelerador de yoduro de N-metoxi-N-metilpiperidinio) no vulcaniza, mientras que la prueba (3) da resultados que, en conjunto, son mejores que los de las pruebas (2) y (4), en particular por los valores mas reducidos que se obtienen de la
20. deformación por compresión.



419440

60



TABLA A

<u>Componente de la mezcla</u>		(1)	(2)	(3)	(4)
	Tecnoflon SL	100	100	100	100
	MgO (Maglite D)	5	5	5	5
5.	Negro de humo MT	30	30	30	30
	Ca(OH) <sub>2</sub>	5	5	5	5
	Hidroquinona	1,2	1,2	1,2	1,2
	Yoduro de N-metoxi-N-metilpiperidinio	-	0,3	0,5	0,85
10.	<u>Características termo-mecánicas</u>				
	Viscosidad				
	Mooney MS, a 121°C (1)				
	Mínimo	28	31	33	36
	Minutos por aumento de 10 puntos				
15.		45 <sup>***</sup>	42	37	30
	Módulo de alargamiento al 100%, kg/cm <sup>2</sup> (2)	-( <sup>†</sup> )	32	56	89
	Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup> (2)	-	110	135	125
20.	Alargamiento en la rotura, % (2)	-	295	185	115
	Dureza, IRHD (3)	-	67	69	74
	<u>Deformación por compresión, Anillos "O"</u> (3) 3 puntos después de 45 minutos				
	(Ø 25,4 mm x 3,53 mm)				
	200°C durante 70 horas (4)	-	26	20	30
25.	200°C durante 168 horas (4)	-	39	33	44

(4) Muestras presentando ampollas y sin vulcanizar

(1) Determinado según ASTM D 1646-63, utilizando un rotor de reducidas dimensiones.

(2) Determinado según ASTM D 412-62 T sobre muestras de 2 mm de espesor.

(3) Determinado según ASTM D 1415-68 sobre muestras de 6 mm de espesor, lectura después de 30".

(4) Determinado según ASTM D 395-61 - método B.

419440

8



EJEMPLO 2.

- Se introdujeron 65 g de AgOH húmedo (0,52 moles) y 200 cc de H<sub>2</sub>O destilada en un matraz de vidrio de 1.000 cc. Se adicionaron gradualmente durante 15 minutos, con vigorosa
5. agitación y a la temperatura del ambiente, 130 g de yoduro de N-metoxi-N-metil-piperidinio (0,5 moles) preparado según las modalidades descritas en el ejemplo 1. El curso de la reacción se determinó con el método argentométrico. Después de separar por filtración el exceso de AgOH y el AgI sólido formado,
10. se separó por destilación el agua del filtrado. Se obtuvieron 74 g de un producto líquido que, con el análisis, resultó ser hidrato de N-metoxi-N-metil-piperidinio. A partir de 4 porciones de 20 gramos (136 milimoles), cada una, de hidrato de N-metoxi-N-metilpiperidinio, preparado como se ha descrito antes,
15. se obtuvieron, con métodos bien conocidos por los expertos en el arte, 21,2 g de oxalato, 20,4 g de acetato, 19,7 g de formiato y 21,9 g de propionato de N-metoxi-N-metilpiperidinio, respectivamente.

- Se utilizaron estos compuestos de N-metoxi-N-metil-piperidinio como aceleradores de vulcanización de mezclas de Tecnoflon SL, en combinación con hidroquinona en un medio débilmente básico.
- 20.

- La preparación de las mezclas y la vulcanización se efectuó según las mismas modalidades que se han descrito en el ejemplo 1.
- 25.

Por consiguiente el acelerador utilizado en las mezclas fue:

- Mezcla 3 yoduro de N-metoxi-N-metilpiperidinio,  
" 5 hidrato de N-metoxi-N-metilpiperidinio,  
30. " 6 oxalato de N-metoxi-N-metilpiperidinio,  
" 7 acetato de N-metoxi-N-metilpiperidinio,  
" 8 formiato de N-metoxi-N-metilpiperidinio,



Mezcla 9 propionato de N-metoxi-N-metilpiperidinio, en cantidades molecularmente correspondientes a la del yoduro de N-metoxi-N-metilpiperidinio, de la mezcla 3.

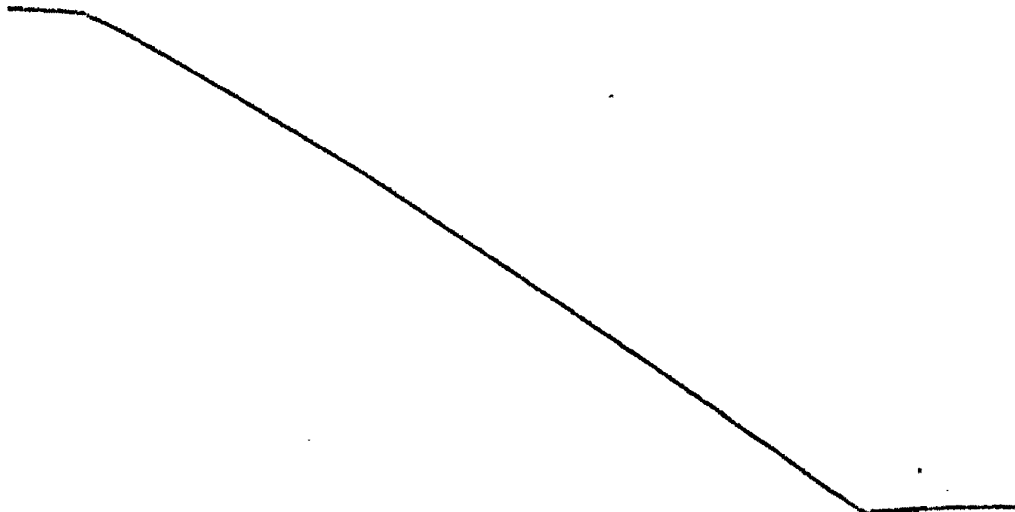
5. La tabla B que sigue resume los resultados obtenidos en la vulcanización de las mezclas antes citadas.

10. La resistencia a la prevulcanización Mooney, resulta superior para todas las mezclas consideradas, mientras que la velocidad de vulcanización resulta en función de la sal de N-metoxi-N-metilpiperidinio particular utilizada. La mezcla 9 ofrece una elevada velocidad de vulcanización, claramente superior a la de las mezclas 3 y 5.

15. Los valores de deformación por compresión de todas las mezclas resultan muy interesantes, en particular los relativos a las pruebas 8 y 9, en las que, después del acondicionamiento de las muestras de anillos "O" a 200°C x 70 horas, se obtienen valores del 15%, aproximadamente.

Las determinaciones se efectuaron tal como se expone en las notas de la Tabla A.

20. La determinación ODR se efectuó según ASTM D 2705-68 T, utilizando un reómetro de disco oscilante (disco biconico).



419440



TABLA B

Componentes de la mezcla

	(3)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Tecnoflon SL	100	100	100	100	100	100
Oxido de magnesio	5	5	5	5	5	5
Negro de humo MT	30	30	30	30	30	30
Ca(OH) <sub>2</sub>	5	5	5	5	5	5
Hidroquinona	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,21
Acelerador	0,5	0,27	0,33	0,39	0,34	0,41

Características termo-mecánicas

O.D.R. 170°C

Par de torsión, pulgadas x libras

minutos 2,5

" 5

" 7,5

" 10

" 15

" 20

" 30

5,5	6	11	6	5	4
9,5	10	48	47	20	6
16	20	68	72	38	50
21	29	76	86	52	93
65	60	82	106	83	108
80	80	86	112	98	112
106	102	98	118	107	118

Viscosidad

Mooney MS a 121°C

mínimo

Minutos para 10

puntos de aumento

36	29	31	27	29	28
37	43	48	44	40	52

Vulcanización

Prensa 170°C x 10'

Estufa 250°C x 16 horas

Módulo de alargamiento al 100%,  
kg/cm<sup>2</sup>Resistencia a la tracción,  
kg/cm<sup>2</sup>

Alargamiento en la rotura, %

Dureza, IRHD

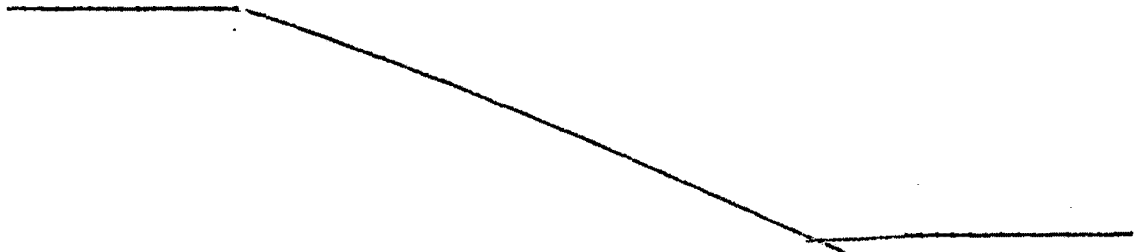
Deformación por compresión

Anillos "O" (∅ 25,4 x 3,53 mm)

200°C x 70 horas

200°C x 168 horas

56	48	50	43	38	46
135	140	145	120	115	156
185	195	190	180	195	200
69	68,5	69	68	67	69
20	19	24	17	15	13
33	34	39	26	23	19

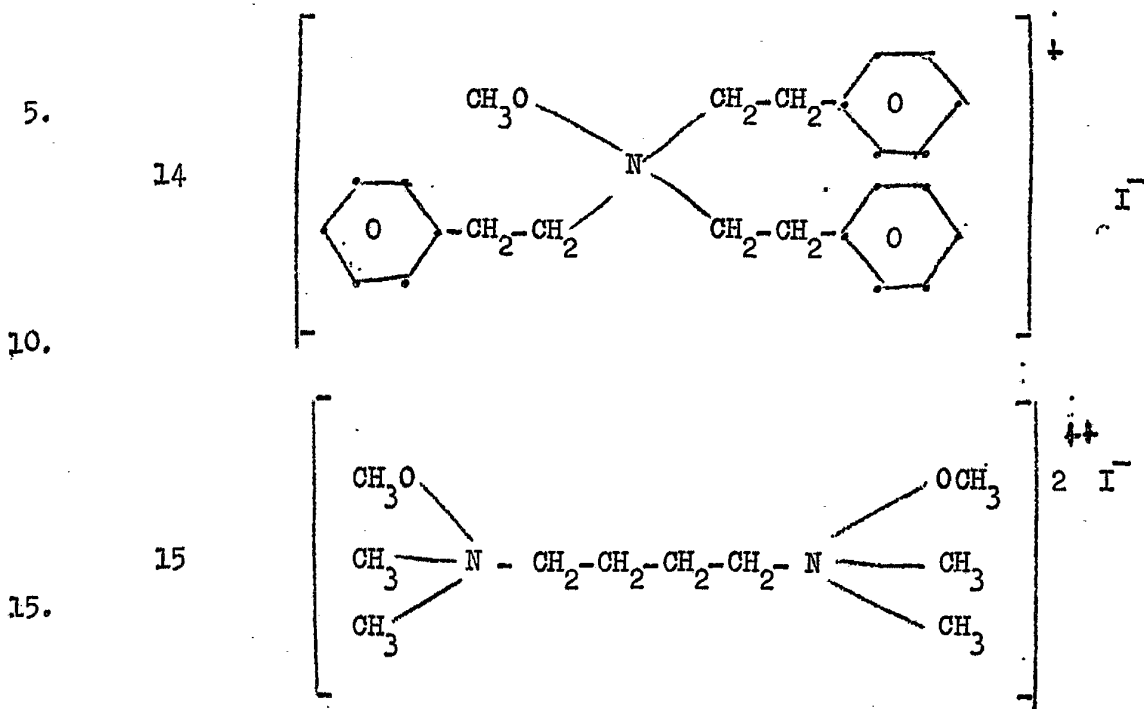






Prueba N°

Tipo de acelerador



Estos compuestos se utilizaron en una cantidad correspondiente a 0,00112 moles.

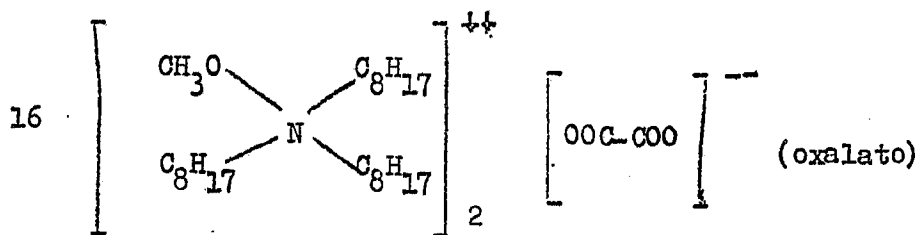
20. Los resultados obtenidos en la vulcanización de las mezclas de las pruebas 10)-15) se resumen en la tabla C siguiente.

EU EMPLO 4.

25. Se repitió el ejemplo 2, pero partiendo de un copolímero elastomérico fluorado que contenía 60 moles % de fluoruro de vinilideno, 20 moles % de tetrafluoroetileno y 20 moles % de l-hidropentafluoropropeno, utilizando hidroquinona como agente de curado y los compuestos siguientes como aceleradores:

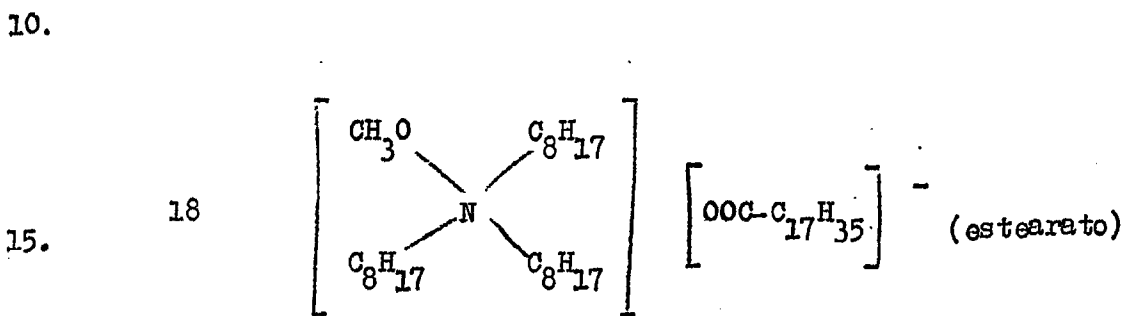
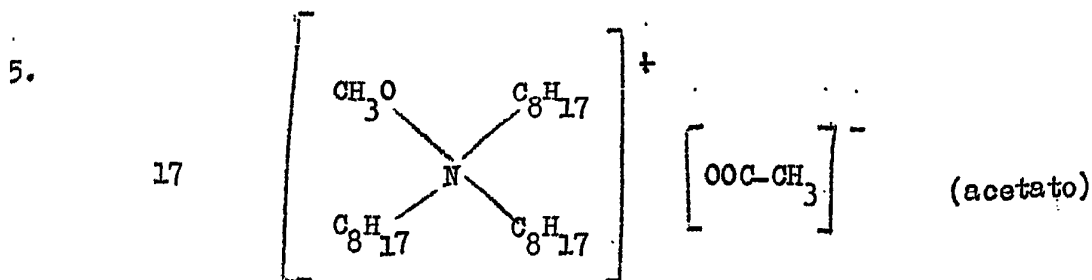
30.

Prueba N°





Prueba N°

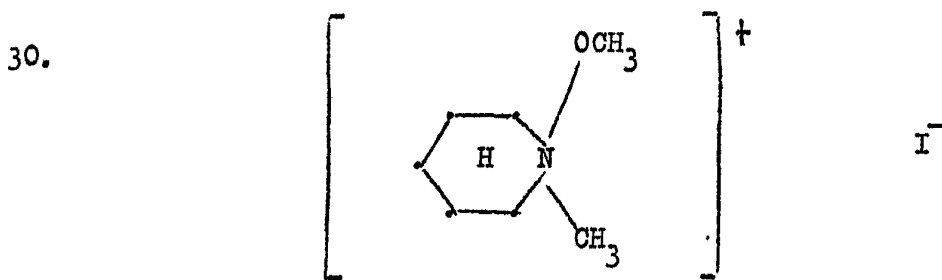


Estos compuestos se utilizan en una cantidad correspondiente a 0,0010 mol.

20. Los resultados obtenidos en la vulcanización de las mezclas de las pruebas 16)-18) se resumen en la tabla C siguiente.

EJEMPLO 5

25. Se repitió el ejemplo 2, pero partiendo de un copolímero elastomérico fluorado que contenía 70 moles % de fluoruro de vinilideno y 30 moles % de L-hidropentafluoropropeno, utilizando como acelerador



419440



en una cantidad correspondiente a 0,00137 mol (0,5 partes en peso) y como agente de vulcanización uno de los compuestos siguientes:

Prueba N°	Tipo de agente de vulcanización
5. 19	Resorcina
20	bis-fenol A
21	bis-fenol AF
22	1,5-naftalenditiol

10. Estos compuestos se utilizan en una cantidad correspondiente a 0,0011 moles.

Los resultados obtenidos en la vulcanización de las mezclas 19-22 se resumen en la tabla C siguientes.

EJEMPLO 6

15. Se repitió el ejemplo 2, pero partiendo de un terpolímero elastomérico fluorado que contenía 65 moles % de fluoruro de vinilideno, 15 moles % de tetrafluoroetileno y 20 moles % de hexafluoropropeno, utilizando como agentes de aceleración y de vulcanización los compuestos siguientes:

Prueba N°	Tipo de acelerador	Tipo de agente de curado
20. 23	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-O} - \text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_4\text{H}_9 \\ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9 \\ \searrow \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \\ \text{0,0015 moles} \end{array}$	I <sup>-</sup> bis-fenol A 0,01 moles
25. 24	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} - \text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_4\text{H}_9 \\ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9 \\ \searrow \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \\ \text{0,0012 moles} \end{array}$	$\left[ \text{OOC-CH}_2\text{-CH}_3 \right]$ (propionato) 1,5-naftalenditiol 0,01 moles

419440

8 OCT 1973



Los resultados obtenidos en la vulcanización de las mezclas de las pruebas 23) y 24) se resumen en la tabla C que sigue.

TABLA C

	10	11	12	13	14
<u>Componente de la mezcla</u>					
Elastómero fluorado (según se ha indicado)	100	100	100	100	100
Oxido de magnesio	5	5	5	5	5
Negro de humo MF	30	30	30	30	30
Ca(OH) <sub>2</sub>	5	5	5	5	5
Agente de vulcanización (según se ha indicado)	1	1	1	1	1
Acelerador (según se ha indicado)	0,39	0,48	0,56	0,52	0,54
<u>Características termo-mecánicas</u>					
O.D.R. 170°C					
Par de torsión, pulgadas x libras					
minutos 2,5	7,5	6	13	4	4
" 5	22,5	34	41	6	5,5
" 7,5	41	58	69	12	8,5
" 10	54,5	71	83	38	12
" 15	72	86	101	57	21
" 20	88	104	116	76	38
" 30	93	116	118	82	53
<u>Viscosidad</u>					
Mooney MS a 121°C					
Mínimo	34	31	29	33	28
Minutos para 10 puntos de aumento	43	39	45	51	54
<u>Vulcanización</u>					
Prensa 170°C x 10'					
Estufa 150°C x 16 horas					
Módulo de alargamiento, al 100%, kg/cm <sup>2</sup>	43	51	60	35	31
Resistencia a la tracción "	125	135	140	135	125
Alargamiento en la rotura, %	215	195	185	225	230
Dureza, IRHD	70	69	69	70	67
Deformación por compresión					
Anillos "0" (∅ 25,4 x 3,53 mm)					
200°C x 70 horas	23	25	19	21	18
200°C x 168 horas	38	37,5	29	33	29

419440



( TABLA C (Continuación)

	15	16	17	18	19
<u>Componente de la mezcla</u>					
Elastómero fluorado (según se ha indicado)	100	100	100	100	100
Oxido de magnesio	5	5	5	5	5
Negro de humo MT	30	30	30	30	30
Ca(OH) <sub>2</sub>	5	5	5	5	5
Agente <sup>2</sup> de vulcanización (Según se ha indicado)	1	1	1	1	1
Acclerador (según se ha indicado)	0,47	0,65	0,42	0,58	0,5
<u>Características termo-mecánicas</u>					
O.D.R. 170°C					
Par de torsión, pulgadas x libras					
minutos 2,5	9	9	3	12	3
" 5	35	38	6	39	7,5
" 7,5	56	46	15	58	15
" 10	83	68	29	71	29
" 15	108	89	41	90	41
" 20	121	115	67	115	58
" 30	128	123	81	128	72
<u>Viscosidad</u>					
Mooney MS a 121°C					
Mínimo	30	29	34	26	31
Minutos para 10 Puntos de aumento	36	45	41	32	43
<u>Vulcanización</u>					
Prensa 170°C x 10'					
Estufa 150°C x 16 horas					
Módulo de alargamiento al 100%, kg/cm <sup>2</sup>	71	43	71	38	48
Resistencia a la tracción, "	155	175	125	115	155
Alargamiento en la rotura, %	175	195	165	210	205
Dureza, IRHD	74	71	75	68	70
Deformación por compresión					
Anillos "0" (Ø 25,4 x 3,53 mm)					
200°C x 70 horas	24	18	26	21	21
200°C x 168 horas	31	29	38	34	39

419440



TABLA C (Continuación)

	20	21	22	23	24	
<u>Componentes de la mezcla</u>						
Elástomero fluorado (según se ha indicado)	100	100	100	100	100	
Óxido de magnesio	5	5	5	5	5	
Negro de humo MT	30	30	30	30	30	
Ca(OH) <sub>2</sub>	5	5	5	5	5	
Agente de vulcanización (Según se ha indicado)	2	3,6	4,2	2	0,47	
Acelerador (según se ha indicado)	0,5	0,5	0,5	0,52	0,47	
<u>Características termo-mecánicas</u>						
O.D.R. 170°C						
Par de torsión, pulgadas x libras						
Minutos	2,5	6	3	8	4,5	6
"	5	21	12	31	11	21
"	7,5	38	43	51	20	48
"	10	46	69	83	36	63
"	15	61	91	95	48	84
"	20	79	115	124	57	95
"	30	93	126	126	71	106
<u>Viscosidad</u>						
Mooney MA a 121°C						
Minimo	28	36	33	34	31	
Minutos para 10 puntos de aumento	46	39	36	56	51	
<u>Vulcanización</u>						
Prensa 170°C x 10'						
Estufa 150°C x 16 horas						
Módulo de alargamiento, al 100%, kg/cm <sup>2</sup>	51	73	85	38	40	
Resistencia a la tracción "	135	165	150	110	95	
Alargamiento en la rotura, %	195	185	155	165	145	
Dureza, IRHD	69	72	76	71	76	
Deformación por compresión						
Anillos "0" (Ø 25,4 x 3,53 mm)						
200°C x 70 horas	16	9	24	28	26	
200°C x 168 horas	30	19	38	40	41	

419440



107. 1079

EJEMPLO 7.

Se vulcanizaron, bajo las condiciones de los ejemplos precedentes, composiciones vulcanizables, obtenidas de un copolímero fluorado y elastomérico del tipo indicado en el ejemplo 3 y conteniendo, en calidad de acelerador, yoduro de N-metoxi-N-metil-piperidinio y diferentes agentes de vulcanización a base de compuestos fenólicos, y mas particularmente.

10.	Prueba 25	2-4-dihidroxibenzofenona
	" 26	bis-fenol A
	" 27	Sal monopotásica de bis-fenol AF
	" 28	Sal dipotásica de bis-fenol AF
	" 29	Sal monopotásica de 2-4-4'-trihidroxibenzofenona.

15. Los resultados así obtenidos se resumen en la tabla D que sigue:

EJEMPLO 8.

20. Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando, como agente de vulcanización, bis-fenol A. Los resultados de esta prueba (prueba 30) se resumen en la tabla D que sigue.

EJEMPLO 9.

Una mezcla constituida por

	El elastómero fluorado del ejemplo 3	100 partes en peso
25.	MgO (Maglite D)	5 " " "
	Negro de humo MT	30 " " "
	Ca(OH) <sub>2</sub>	5 " " "
	Sal monopotásica de bis-fenol AF	1,83 " " "
30.	Yoduro de N-metoxi-N-metil-piperidinio	0,45 " " "



se vulcanizó, por moldeo en una prensa a 170°C durante 10 minutos, sobre seis muestras de acero de 60x2,54x1 mm. El moldeo se efectuó de conformidad con ASTM D 429/método B.

5. Antes de efectuar la vulcanización de la composición elastomérica fluorada sobre las muestras, éstas se sometieron a los tratamientos siguientes:

- desengrase con un disolvente clorado; ( $C_2HCl_3$ )
- evaporación del disolvente a la temperatura del ambiente durante 10 minutos;
- 10. - pulimento de la muestra desengrasada mediante corindón rojo (120 mallas) con aire comprimido (6 atmósferas);
- desengrase adicional, con el disolvente clorado, de la muestra pulida;
- aplicación de una capa de adhesivo (Chemosil 510);
- 15. y por último
- secado del adhesivo a 40°C durante 20 minutos.

20. Se probaron dos de estas muestras para determinar la adhesión entre la superficie metálica y el elastómero fluorado vulcanizado sobre éstas según el método de prueba del desprendimiento, utilizando un dinamómetro horizontal Amsler.

25. La resistencia a la adhesión fue de 9,5 kg/cm y 10,2 kg/cm, respectivamente. Se post-vulcanizaron otras dos muestras en estufa a 250°C durante 8 horas, con un aumento gradual de la temperatura desde 100°C a 250°C. La resistencia a la adhesión, determinada asimismo según el método de prueba del desprendimiento con un ángulo de 90°C fue de 7,7 y 8,1 kg/cm, respectivamente.

30. Las dos pruebas restantes se post-vulcanizaron en la forma antes descrita y se sometieron, además, a un tratamiento térmico adicional a 260°C durante 120 horas. La resistencia a la adhesión fue de 4,4 y 4,6 kg/cm., respectivamente.



Estos datos muestran la excepcional adhesión a los substratos metálicos de las composiciones elastoméricas fluoradas vulcanizadas según este invento, aún después de tratamientos térmicos prolongados.

5. Sin embargo, debe hacerse constar que, en cualquier caso la capa del elastómero vulcanizado sobre la muestra de acero, cuando se somete a la prueba del desprendimiento, se rompe siempre antes de separarse de la superficie metálica de la muestra de acero, lo cual indica que la resistencia a la adhesión actual resulta todavía superior que la determinada con la prueba del desprendimiento.

TABLA D

Componente de la mezcla	25	26	27	28	29	30
Elastómero fluorado (según se ha indicado)	100	100	100	100	100	100
Oxido de magnesio	5	5	5	5	5	5
Negro de humo MT	30	30	30	30	30	30
Ca (OH) <sub>2</sub>	5	5	5	5	5	5
Agente de curado (según se ha indicado)	2	2.35	1.83	1.65	1.9	2.2
Yoduro de N-metoxi-N-metil-piperidinio	0.38	0.41	0.45	0.45	0.40	0.4
<u>Viscosidad</u>						
Mooney MS a 121°C						
mínimo	56	54	54	56	49	29
minutos para 10 puntos de aumento	41	39	36	42	33	31
<u>Vulcanización</u>						
	Prensa 170°C x 10' Estufa 150°C x 16 horas					
Módulo de alargamiento al 100%, kg/cm <sup>2</sup>	63	83	56	95	41	76
Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	155	160	175	135	165	145
Alargamiento en la rotura, %	215	165	200	155	230	170
Dureza, IRHD	68.5	74	70	76	69	75
Deformación por compresión, Anillos "O" (Ø 25,4 x 3.53 mm)						
200°C x 70 horas	30	35	20	32	28	32
200°C x 168 horas	48	49	31	44	38	49

= 27 = 419440



419440

REIVINDICACIONES

=====

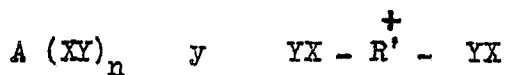
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 30245 A/72 del 9 de Octubre de 1972.

- 5.
- 1.- Procedimiento para la vulcanización de composiciones a base de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno, caracterizado por combinarse
10. I) 100 partes en peso de, por lo menos, un copolímero elastomérico saturado de fluoruro de vinilideno,
- con II) 1-40 partes en peso de un aceptor de ácidos inorgánicos constituido por uno o más óxidos básicos de metales divalentes y/o uno o más fosfitos básicos de plomo, eventualmente en forma de complejos o quelatos catiónicos,
15. y III) 0,5-10 partes en peso de uno o más compuestos básicos elegidos del grupo constituido por hidróxidos de metales alcalinotérreos y sales metálicas de ácidos débiles, tales como carbonatos, benzoatos y fosfatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, eventualmente en forma de complejos o quelatos catiónicos,
20. con IV) 0,5-15 partes en peso de uno o más agentes de vulcanización del tipo polihidroxílico y/o politióxico,
- y V) 0,05-5 partes en peso de uno o más aceleradores de vulcanización, y las composiciones así constituidas se calientan en primer lugar bajo presión a una temperatura comprendida entre 130°C y 200°C, de preferencia entre 160 y 200°C, durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 60 minutos, de preferencia entre 1 y 20 minutos, y a continuación se calientan en una estufa o en un horno, bajo presión atmosférica, a una temperatura comprendida entre 130°C y 315°C de preferencia entre 200 y
- 25.
- 30.



275<sup>o</sup> durante, un período de tiempo comprendido entre 5 y 48 horas, de preferencia entre 10 y 24 horas.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque los agentes de vulcanización polihidroxilicos y/o politiólicos integrantes de la combinación, comprenden uno o mas compuestos que tienen la fórmula general:

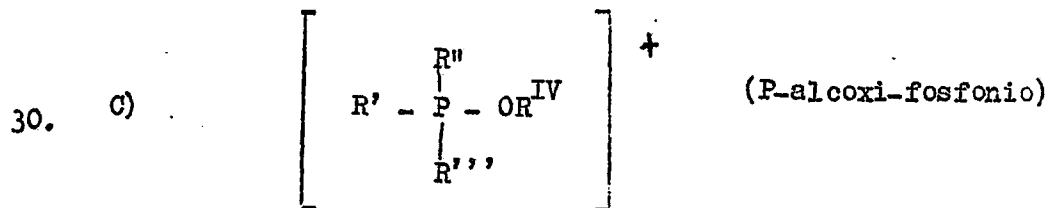
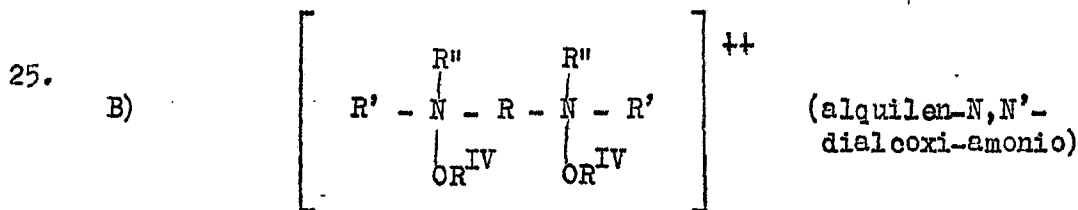
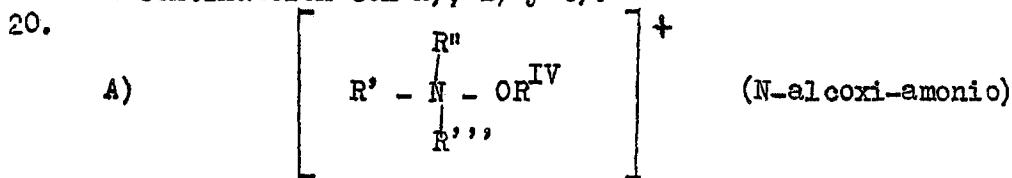


10. en donde

- A es un radical arilénico,
- n es un número entero superior o igual a 2,
- X es O ó S,
- Y es hidrógeno y/o un metal alcalino,
- R<sup>+</sup> es un radical alquilénico, cicloalquilénico

15. mono o polialquilenarílico, mono o polialquilencicloalquilico y alquilen-diarilénico,

en combinación con un acelerador de vulcanización a base de un hidrato o de una sal de cationes del tipo que se indica a continuación con A), B) y C):





en donde

5.  $R'$ ,  $R''$  y  $R'''$ , iguales o diferentes, pueden ser grupos de alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilenarilo, oxialquilo o polioxialquilo con el grupo OH terminal libre o esterificado, conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono y, de preferencia de 1 a 12; grupos  $-CH=$  pertenecientes a anillos aromáticos o heterocíclicos; o grupos  $-CH_2-$  pertenecientes a anillos cicloalifáticos o heterocicloalifáticos;
10.  $R^{IV}$  puede ser hidrógeno; un grupo alquilico oxialquilico o polioxialquilico con el grupo OH terminal libre o esterificado; por último
15.  $R$  puede ser un grupo alquilénico, cicloalquilénico o dialquilencicloalquilico con 2 a 8 átomos de carbono, o un grupo dialquilarilénico conteniendo de 8 a 12 átomos de carbono, con aniones orgánicos o inorgánicos, tales como haluros, oxalatos, formatos, estearatos, benzoatos y similares.
20. 3.- Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en una forma preferida la combinación comprende 100 partes en peso de dicho copolímero elastomérico de fluoruro de vinilideno, 2-10 partes en peso de los aceptores de ácidos inorgánicos citados,
25. 3-7 partes en peso de los referidos compuestos básicos, 1-6 partes en peso de los agentes de vulcanización citados, 0,1-1,2 partes en peso de dichos aceleradores y, eventualmente, rellenos de refuerzo e inertes, lubricantes, plastificantes



y otros aditivos.

5.

4.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente de vulcanización se elige entre el grupo constituido por hidroquinona, resorcina, catecol, bisfenoles y sus derivados conteniendo en el anillo aromático y/o en el grupo alifático substituyentes diferentes de hidrógeno y mas particularmente halógenos tales como el cloro y el flúor, dioles alifáticos y cicloalifáticos, dioles aromáticos de dialquileno, los derivados tiólicos respectivos, y sus sales alcalinometálicas.

10.

5.- Procedimiento para la vulcanización de composiciones a base de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 8 de Octubre de 1973

p.a. **JAIME ISERN**

p. p.

Firmado: FELIPE PRIETO