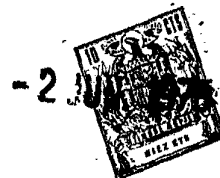


438.122



Int. Cl.² C08J; C08F

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

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a composiciones vulcanizables a base de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno, a un procedimiento para vulcanizar dichas composiciones y 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 una serie de campos aplicativos en donde se requiere una excepcional resistencia química a los disolventes, lubricantes, combustibles, ácidos y

10.



otros productos similares, aún a temperaturas muy elevadas.

5. Los artículos vulcanizados obtenidos de estos copolímeros elastoméricos encuentran su aplicación más apropiada en el campo de guarniciones de sellado en general, tanto bajo condiciones estáticas como dinámicas, en el campo del motor, en el campo de la aeronáutica, en el campo naval, en el campo mecánico, en el campo químico, en la impermeabilización protectora de diversos soportes tales como en indumentarias protectoras contra el contacto con agentes químicos agresivos, como vainas para cables eléctricos expuestos a fuerte radiación térmica y, por último, como revestimientos protectores de contenedores o recipientes industriales.

10. Según la técnica conocida más avanzada, en la vulcanización de copolímeros elastoméricos de flucruro de vinilideno, se utilizan en calidad de agentes vulcanizantes compuestos polinucleófilos y más particularmente compuestos polihidroxílicos aromáticos (o tioderivados similares), tal cual, así como en forma salificada.

15. Estos productos proporcionan, en efecto, artículos vulcanizados dotados de características físico-mecánicas definitivamente satisfactorias y una resistencia térmica totalmente satisfactoria.

20. Sin embargo, estos productos tienen el inconveniente de precisar tiempos de vulcanización extremadamente prolongados, por lo que la utilización práctica como agentes de vulcanización se ve sustancialmente obstruida.

25. Por otra parte, cuando para reducir el tiempo



de vulcanización se intenta aumentar la cantidad de dichos compuestos vulcanizados, se consigue, ciertamente una superior velocidad de vulcanización, pero al propio tiempo las características finales de los productos vulcanizados resultan decididamente inaceptables y de modo que comprometen la utilización práctica de los artículos manufacturados así obtenidos.

5. El objeto de este invento es el de proporcionar composiciones vulcanizables a base de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno conteniendo compuestos polinucleófilos como agentes vulcanizantes, estando exentas dichas composiciones de los inconvenientes antes indicados.

10. Otro objeto de este invento consiste en proporcionar un procedimiento para vulcanizar composiciones a base de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno exento de los inconvenientes antes indicados.

15. Todavía otro objeto del invento consiste en proporcionar composiciones vulcanizadas a base de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno, exentos de los inconvenientes antes indicados.

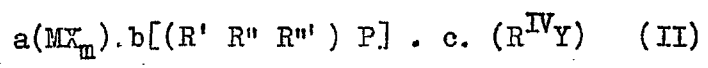
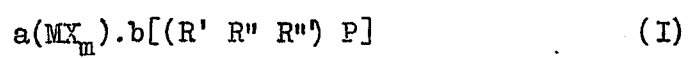
20. Todos estos objetos y todavía otros se obtienen con composiciones vulcanizables constituidas por:

25. I) 100 partes en peso de un copolímero elastomérico de fluoruro de vinilideno, con uno o más monómeros fluorados o clorofluorados etilénicamente insaturados, tal como, por ejemplo: 1-hidropentafluoropropeno, 2-hidropentafluoropropeno, 1,1-dihidrotetrafluoropropeno, hexafluoropropeno, tetrafluoroetileno, trifluorocloroetileno, alquil y aril viniléteres parcial o totalmente fluorados.



- 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 comprende óxido de magnesio, óxido de calcio, monóxido de plomo, óxido de zinc y/o de uno o más fosfitos básicos de plomo, eventualmente en forma de complejos o quelatos catiónicos.
- 10. III) 0,5-10 partes en peso de uno o más compuestos básicos elegidos del grupo constituido por hidratos de calcio, estroncio y bario, sales metálicas de ácidos débiles, como carbonatos, benzoatos y fosfatos de calcio, estroncio, bario, sodio y potasio, eventualmente en forma de complejos con agentes quelantes usuales o acomplejantes catiónicos del tipo bien conocido por los expertos en el arte.
- 15. IV) 0,5-15 y preferentemente 1-6 partes en peso de un agente vulcanizante a base de uno o más compuestos polihidroxílicos y/o politiólicos de las fórmulas generales:
- 20.
$$A(BC)_n \quad \text{y/o} \quad CB-R^2-BC$$

en donde A es un radical arilénico; n es un número entero igual o mayor que 2; B es oxígeno y/o azufre; C es hidrógeno y/o un metal alcalino; R² puede ser grupos de SO, SO₂, CO y O, un radical alquilénico, cicloalquilénico, mono- o polialquilencicloalquilico, alquilendiárilico y oxoalquilendiárilico y, según este invento,
- 25. V) 0,1-5 partes en peso de uno o más compuestos constituidos por complejos de fósforo y que tienen una de las fórmulas I y II expuestas a continuación:





5. en donde M representa cualquier elemento del sistema periódico capaz de dar cationes con una valencia m comprendida entre 1 y 4, y capaces de formar complejos de coordinación con fósforo; a , b y c son números enteros comprendidos entre 1 y 4; R^I , R^{II} , R^{III} y R^{IV} , iguales o diferentes entre sí, pueden ser hidrógeno, radicales alquílicos, cicloalquílicos, arílicos, aralquílicos, alquilarílicos, oxialquílicos, polioxialquílicos lineales o cíclicos con el grupo OH libre o esterificado, conteniendo de 1 a 18, pero de preferencia 6 a 12, átomos de carbono y, eventualmente, como substituyentes de átomos de hidrógeno uno o más halógenos; R^I , R^{II} y R^{III} pueden ser, además radicales alcoxílicos, cicloalcoxílicos, ariloxílicos, alquilanariloxílicos; X e Y, iguales o diferentes entre sí, pueden ser aniones orgánicos o inorgánicos como, por ejemplo, haluros, percloratos, nitratos, acetatos, haloacetatos en general y cloro- y fluoro-acetatos en particular, benzoatos y similares.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Las composiciones vulcanizables del tipo antes indicado se vulcanizan por medio de un procedimiento, también objeto de este invento, que consiste en calentar primero dichas composiciones, bajo presión y a una temperatura comprendida entre 130° y 230°C, pero preferentemente comprendida entre 160° y 200°, durante un período de 0,5 a 60 minutos, pero preferentemente de 1 a 20 minutos; post-vulcanizar luego en estufa u horno los artículos vulcanizados así obtenidos, bajo presión atmosférica y a

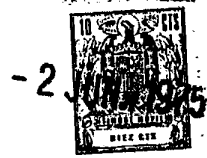


temperaturas comprendidas entre 130°C y 315°C, pero preferentemente comprendidas entre 200°C y 275°C, durante un período de 5 a 48 horas, pero preferentemente comprendido entre 10 y 24 horas.

5. Ahora, se ha descubierto, sorprendentemente, que las composiciones vulcanizables según este invento pueden transformarse en artículos manufacturados de cualquier forma o tamaño mediante preformado por extrusión y subsiguiente vulcanización o mediante moldeo por compresión y vulcanización simultánea, adoptando también técnicas de inyección altamente automatizadas.

10. Esta última característica es particularmente importante si se considera que las composiciones vulcanizables del tipo conocido, y que contienen así, por ejemplo, sales de fosfonio cuaternarias o fosforanos no pueden moldearse con esta técnica (moldeo por inyección), ya que estas composiciones a elevadas temperaturas vulcanizan demasiado deprisa y ofrecen cuerpos vulcanizados dotados de muy pobre resistencia al desgarramiento en caliente.

15. Estos artículos manufacturados presentan buenos valores de deformación por compresión, exhiben una baja tendencia a la prevulcanización en función del tiempo y temperaturas de almacenamiento o temperaturas de tecnologías particulares de elaboración como, por ejemplo, extrusión, y también exhiben una elevada resistencia al envejecimiento térmico. Estos artículos pueden, además, acoplarse a soportes metálicos o sus aleaciones, con respecto a las cuales presentan una excepcional adhesión aún a elevadas temperaturas, por ejemplo de 250°C y superiores.



5. Se ha encontrado también que las composiciones vulcanizables, que comprenden los aditivos I) a V) antes indicados, no causan ningún fenómeno de manchado o ensuciado de los moldes, por lo que se eliminan prácticamente los desperdicios de producción, permitiendo así elevados estándares de producción y ciclos de elaboración extremadamente regulares.

10. El procedimiento según este invento resulta particularmente apropiado en el caso de copolímeros 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 termopolímeros de fluoruro de vinilideno/tetrafluoroetileno/hexafluoropropeno y/o 1-hidropentafluoropropeno, en donde las cantidades porcentuales de los tres monómeros están comprendidas, respectivamente, entre 40 y 80, 30 y 10 y de nuevo entre 30 y 10 moles %.

15. Más generalmente, el procedimiento según este invento puede aplicarse convenientemente a todos los materiales poliméricos fluorados de tipo elastomérico, conteniendo eventualmente sustituyentes diferentes de fluor y cloro y también a mezclas de dos o más elastómeros fluorados.

20. Una clase preferida de compuestos, utilizable en calidad de agentes ^{de} vulcanización según este invento, incluye: hidroquinona, resorcina, catecol, naftoles, polihidroxibenzofenonas, bis-hidroxiarilsulfonas, bisfenoles y sus derivados conteniendo en el anillo aromático y/o en el grupo alifático (R²=alquilendiarilénico) sustituyentes diferentes de hidrógeno y en particular halógenos como cloro y fluor y derivados tióxicos correspondientes como tales o en forma de mono- di- o polisales de metales alcalinos; dioles alifáticos o cicloalifáticos inferiores como

25.

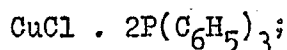


- 1,4-butandiol; dioles dialquilencicloalifáticos como 1,4(dihidroximetil)-ciclohexano y dioles dialquilenaromáticos como 1,4(dihidroximetil)benceno y derivados tiólicos correspondientes como tales y en forma de mono- di- y polisales de metales alcalinos. Una clase de complejos de fósforo a utilizar según este invento incluye, con referencia a las fórmulas (I) y (II) antes indicadas, los complejos en donde M es un catión de un metal y por ej.: Fe, Co, Ni, Pd, Hg, Cu, Zn, Cd y similares; a es, de preferencia, 1, b es, de preferencia 2 ó 4 mientras c es, de preferencia, 1 ó 2; X e Y, iguales o diferentes entre sí, son haluros tales como Cl⁻, Br⁻, I⁻, perclorato (ClO₄⁻), un grupo (CdI₄)²⁻, cloroacetato (ClCH₂-COO⁻) y similares; R', R'' y R''' son iguales entre sí y representan grupos fenílicos, eventualmente halogen sustituidos, grupos p-trifluorometilfenílicos (C₆H₄-CF₃); ó R' y R'' son iguales entre sí y, en general, representan grupos fenílicos o radicales de alquilo interior, mientras que R''', a su vez, puede ser un grupo polioxilalquilénico, un grupo -CF₃ o un grupo fenílico; R^{IV}, por último, puede ser, a su vez, un radical alquílico tal como -C₄H₉, o un radical arilalquílico como bencilo, mientras que R', R'' y R''', iguales entre sí, son, en este caso, grupos fenílicos.
5. 10. 15. 20.

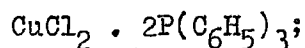
Ejemplos de complejos de fósforo, particularmente apropiados para utilizarse en las composiciones vulcanizables de este invento, son los siguientes:

25.

Monoclorobistrifenilfosfina cobre (I),

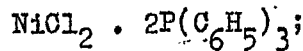


diclorobistrifenilfosfina cobre (II),

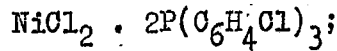




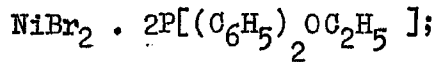
diclorobistrifenilfosfina níquel (II),



diclorobistri-p.clorofenilfosfina níquel (II),



5. dibromo-bis(etoxi-difenilfosfina) níquel (II),

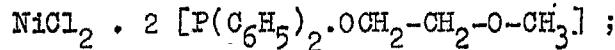


diclorobistris[trifluoro-paratolil-fosfina] níquel (II),

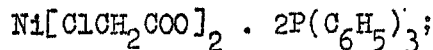


10.

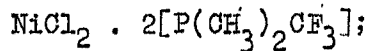
diclorobis[metoxietoxi-difenilfosfina] níquel (II),



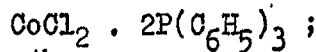
di(monocloroacetato)bistrifenilfosfina níquel (II),



15. diclorobis(dimetiltrifluorometil-fosfina) níquel (II),



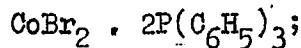
diclorobistrifenilfosfina cobalto (II),



diyodobistrifenilfosfina cobalto (II),

20. $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3;$

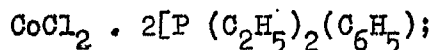
dibromobistrifenilfosfina cobalto (II),



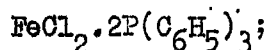
diperclorato-bistrifenilfosfina cobalto (II),



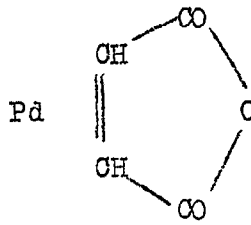
25. diclorobis(dietylfenilfosfina) cobalto (II),



diclorobistrifenilfosfina hierro (II),





- diyodobistrifenilfosfina hierro (II),
 $\text{Fe I}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$,
 dibromobistrifenilfosfina (II),
 $\text{FeBr}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$;
5. tetrayodocadmiato de tetracis-trifenilfosfina hierro (II),
 $[\text{CdI}_4] \cdot [\text{Fe}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]$;
 dibromobistrifenilfosfina zinc (II),
 $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$;
10. diclorobistrifenilfosfina zinc (II),
 $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$;
- diclorobistrifenilfosfina mercurio (II),
 $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$;
- diclorooxobistrifenilfosfina vanadio (IV),
 $\text{VOCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$;
15. diclorobistrifenilfosfina paladio (II),
 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$;
20.  $\text{O}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$; [bistrifenilfosfina (anhidrido maleico) paladio (0)].

Los compuestos con la fórmula general II indicada anteriormente, son, por ejemplo, los complejos siguientes:

25.	$[\text{Ni Br}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_4\text{H}_9\text{Br})$	Con un punto de fusión de	178°C
	$[\text{Ni Cl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br})$	" "	184°C
	$[\text{Ni Br}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{I})$	" "	160°C
	$[\text{Ni Br}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})$	" "	210°C
	$[\text{Ni Cl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl})$	" "	217°C
	$[\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_4\text{H}_9\text{Br})$	" "	171°C



		Con un punto de fusión de	
	$[\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{Cl})$	226°C	
	$[\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot 2[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})]$	270°C	" "
	$[\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_4\text{H}_9\text{Br})$	171°C	" "
	$[\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl})$	217°C	" "
5.	$[\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br})$	105°C	" "
	$[\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}) (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br})$	196°C	" "
	$[\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	226°C	" "
	$[\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_4\text{H}_9\text{Br})$	152°C	" "
	$[\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_4\text{H}_9\text{I})$	166°C	" "
10.	$[\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl})$	26°C	" "
	$[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl})$	23°C	" "
	$[\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl})$	198°C	" "
	$[\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl})$	221°C	" "
	$[\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_4\text{H}_9\text{I})$	154°C	" "
15.	$[\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_4\text{H}_9\text{I})$	162°C	" "
	$[\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl})$	199°C	" "
	$[\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl})$	205°C	" "
	$[\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot (\text{C}_4\text{H}_9\text{I})$	128°C	" "

20. El punto de fusión de estos complejos se determinó mediante un DSC (colorimétero de registro diferencial). Estos



complejos pueden prepararse, por ejemplo, según el método descrito por K. Yamamoto m. Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 27 [1954] páginas 501-515.

5. Estos complejos de fósforo pueden prepararse según métodos de síntesis bien conocidos. La cantidad de complejo de fósforo que ha de utilizarse en el procedimiento de este invento, si bien queda comprendida dentro de los límites previamente indicados, depende de la solubilidad del aditivo en el elastómero fluorado, de la presencia o ausencia de un obstáculo estérico en el propio aditivo, del grado de alcalinidad de la composición vulcanizable y de muchos otros factores relacionados a otros aditivos particulares utilizados, del tipo forma y tamaño del artículo manufacturado que ha de prepararse, de las condiciones de vulcanización y del sistema
10. y tipo de calentamiento durante la vulcanización.
- 15.

- Las composiciones vulcanizables de conformidad con este invento pueden contener, además de las sustancias previamente indicadas con I) - V), negro de humo, rellenos blancos y coloreados, productos plastificantes y
20. lubricantes del tipo conocido como estearatos, arilfosfatos, poliéteres, poliésteres, polietileno y otros aditivos conocidos, según las técnicas comúnmente adoptadas por los usuarios de elastómeros fluorados.

- Los componentes de las composiciones vulcanizables de conformidad con el presente invento son fácilmente incorporables en los copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno, tanto separadamente como en mezcla previa, o pueden solubilizarse en disolventes y a continuación adsorberse sobre cargas o rellenos inertes con
- 25.



elevada área superficial, sin que ocurra ningún fenómeno secundario indeseable tal como, por ejemplo eflorescencia superficial, producida por fenómenos de migración en el interior de la composición vulcanizable.

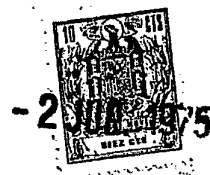
5. De este modo es posible obtener velocidades satisfactorias de vulcanización a las temperaturas operativas normales sin que por ello, se produzca ningún peligro de prevulcanización en las etapas de elaboración preliminares precedentes a la propia operación de vulcanización, debido, precisamente, a la buena estabilidad frente al calor de los complejos de fósforo presentes en las composiciones de este invento.

10. Por último, otra ventaja según este invento se debe a la completa eliminación de los fenómenos indeseables de fondo en la vulcanización en un molde cerrado y bajo presión de artículos manufacturados de elastómero fluorado, en particular en el caso de juntas de anillo O.

15. En una realización preferida del procedimiento según este invento se adiciona la mezcla de complejo de fósforo (0,1-2 partes en peso) y agente de vulcanización (1-6 partes en peso) al elastómero fluorado (100 partes en peso), antes de la adición del aceptor de ácido (2-10 partes en peso), de los compuestos básicos (1-7 partes en peso), del relleno de refuerzo e inerte, de los lubricantes, de los plastificantes y de cualquier otro posible aditivo.

20. Operando de este modo se produce una vulcanización rápida, controlada y uniforme, sin ningún riesgo de que aparezcan fenómenos indeseables tales como prevulcanización durante las diversas etapas de elaboración de las mezclas o durante su almacenamiento.

25.



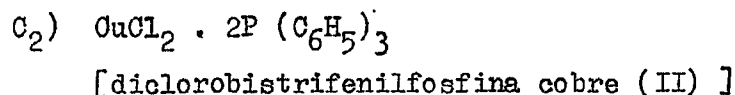
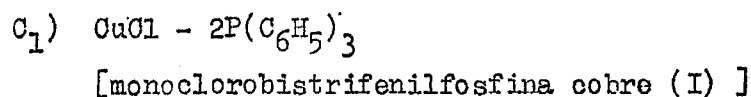
De modo análogo, se evita cualquier riesgo de pérdida por volatilización durante la preparación y almacenamiento de las composiciones vulcanizables, además de no requerirse precaución especial por parte del personal en -
5. cargado de la elaboración.

Los elastómeros fluorados obtenidos con las composiciones según este invento pueden utilizarse como guarniciones para fines de sellado, tanto sellados estáticos como dinámicos en el sector del motor mecánico, en el campo
10. mecánico y naval, como indumentarias protectoras del contacto con agentes químicos agresivos, como vainas para la protección de cables eléctricos cuando se exponen a radiaciones térmicas intensivas y otras aplicaciones similares.

Los ejemplos que siguen se ofrecen únicamente para
15. ilustrar mejor el invento y debe entenderse que no limitan en forma alguna el alcance actual del propio invento.

EJEMPLO 1

Operando según el método descrito en la patente alemana nº 836.647 se preparan los siguientes complejos de
20. fósforo C₁ y C₂:



25. Estos complejos se utilizan como componentes de composiciones vulcanizables de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno, en donde se utilizan bisfenolos o sus monosales alcalinas, como agentes de vulcanización.

Para esta finalidad se utilizan mezclas consti -



- tuidas por 100 partes en peso de un elastómero fluorado del tipo comercialmente conocido como Tecnoflon SL [(marca de MONTEDISON S.p.A. y relativa a un copolímero elástico de fluoruro de vinilideno con 1-hidropentafluoro -
5. propeno en una relación molar de 4:1, con una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C = 75, y con un peso específico a 25°C = 1,816 g/cm³], 5 partes en peso de óxido de magnesio con una elevada actividad superficial, 30 partes en peso de negro de humo y 8 partes en peso de Ca(OH)₂.
10. El complejo de fósforo del tipo anteriormente indicado se absorbe primero sobre silicato cálcico al 60% en peso y luego se mezcla con el agente de vulcanización y a continuación se incorpora en el elastómero bruto en una mezcladora de cilindros enfriada por circulación de
15. agua, antes de adicionar los otros componentes de la mezcla.
- De este modo se preparan 6 mezclas que se someten subsiguientemente a vulcanización durante 12 minutos a 185°C bajo presión. A continuación se someten a una post-
20. vulcanización en un horno con circulación e intercambio de aire a 250°C, durante 20 horas, con una elevación gradual de la temperatura comprendida entre 100°C y 250°C en 5 horas.
- En la tabla A que sigue se exponen los datos
25. relativos a la composición cuali-cuantitativa de las mezclas y las características de los cuerpos vulcanizados obtenidos.



TABLA A

Componentes de las mezclas partes en peso)		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	Tecnoflon SL	100	100	100	100	100	100
5.	MgO (Maglite D)	5	5	5	5	5	5
	Negro de humo MT	30	30	30	30	30	30
	Ca(OH) ₂	8	8	8	8	8	8
	Bis-fenol AF	2,5	-	2	-	2,2	-
	Mono K-bisfenol AF	-	1,8	-	1,7	-	1,9
10.	Complejo C ₁	-	-	1,5	1	-	-
	Complejo C ₂	-	-	-	-	1,5	1,2
<u>CARACTERISTICAS TERMO-</u>							
<u>MECANICAS</u>							
Viscosidad							
15.	Mooney MS, a 121°C (1)						
	minimo	30	28	33	31	27	34
	minutos por aumento de 10 puntos	(99)	(99)	41	36	40	32
	Módulo al 100% de alarga - miento, kg/cm ² (2)	(9)	(9)	38	55	25	48
20.	Resistencia a la tracción, kg/cm ² (2)	-	-	160	180	150	165
	Alargamiento en la rotura, % (2)	-	-	260	215	285	220
	Dureza, IRHD (3)	-	-	67	69	67	70
<u>Deformación por compresión,</u>							
<u>anillos O (Ø) 25,4 mm x</u>							
<u>3,53 mm)</u>							
25.	200°C durante 70 horas(4)	-	-	24	20	29	26
	200°C durante 168 horas.	-	-	35	31	41	39
<u>RESISTENCIA TERMICA:</u>							
275°C x 70 horas							



TABLA A (Cont.)

Componentes de las mezclas (partes en peso)		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	Variación del módulo, %	-	-	-10	-9	-3	0
5.	Variación de la resistencia a la tracción, %	-	-	-23	-20	-30	-31
	Variación del alargamiento en la rotura, %	-	-	+10	+15	+2	+8
	Dureza, variación de los puntos	-	-	0	-1	0	+2
10.	(2) - Piezas de prueba con burbujas y sin vulcanizar						
	(22) - Dos puntos después de 55 minutos.						
	(1) - Determinado según ASTM D 1646-63, utilizando un rotor de pequeñas dimensiones.						
15.	(2) - Determinado según ASTM D 412-62 T sobre piezas de prueba de 2 mm de espesor.						
	(3) - Determinado según ASTM D 1415-68 sobre piezas de prueba de 6 mm de espesor, efectuándose la lectura después de 30 segundos.						
20.	(4) - Determinado según ASTM D 395-61 - método B.						
	(2) - Vulcanización: en una prensa de 185°C durante 12 minutos en un horno a 250°C durante 20 horas.						

25. Del examen de los datos expuestos en la Tabla A se aprecia claramente que las mezclas (1) y (2), que no contienen los complejos de fósforo según este invento, no vulcanizan, mientras que las otras mezclas (3 a 6) conducen todas ellas a cuerpos vulcanizados de características físico-mecánicas satisfactorias y buenas características de re-



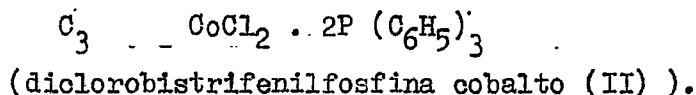
sistencia térmica. Más particularmente se apreciará que la mezcla (4) conduce a cuerpos vulcanizados con los más bajos valores de deformación por compresión y velocidad de vulcanización del todo aceptable.

5.

EJEMPLO 2

Procediendo según el método descrito por F.A. Cotton y col., en J. Am. Chem. Soc. 83, 1781, se prepara el complejo de fósforo siguiente :

10.



15.

Este complejo se utiliza como un componente de composiciones vulcanizables de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno, en donde se utilizan, en calidad de agentes de vulcanización, compuestos polihidroxiaromáticos tales como hidroquinona, bisfenol AF, 2,4-dihidroxi-benzofenona o sus monosales alcalinas.

20.

Para esta finalidad se utilizaron mezclas cualitativa y cuantitativamente similares a las descritas en el ejemplo 1, en comparación de las cuales las diferencias principales se encuentra en el tipo de copolímero elastomérico y más particularmente en Tecnoflon NM [(marca de MONTEDISON S.p.A.) correspondiente a un copolímero elastomérico de fluoruro de vinilideno con hexafluoropropeno en una relación molar de 4:1, con una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C = 100, y con un peso específico a 25°C = 1,781 g/cm³] y en las cantidades de óxido de magnesio y de Ca(OH)₂.

25.

Operando según cuanto se ha descrito en el ejemplo 1, se preparan 5 mezclas que luego se someten durante



10 minutos a vulcanización a 180°C bajo presión y, a continuación, se someten a post-vulcanización a 250°C durante 16 horas en un horno de circulación de aire, con elevación gradual de la temperatura de 100°C a 250°C en 5 horas.

5. En la tabla B que sigue se exponen los datos relativos a las composiciones cuali-cuantitativas de las mezclas bajo examen y relativos a las características de los cuerpos vulcanizados obtenidos.

TABLA B

Componentes de la mezcla (en partes en peso)		(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
10.	Tecnoflon NM	100	100	100	100	100
	Oxido de magnesio	3	3	3	3	3
	Negro de humo MT	30	30	30	30	30
15.	Ca(OH) ₂	7	7	7	7	7
	Hidroquinona	1,8	-	-	-	-
	Mono-K-2-4 dihidroxibenzofenona	-	2,2	-	-	-
	Mono-K-bisfenol AF	-	-	1,7	1,7	2
	Complejo C ₃	1,5	0,75	0,6	1	1,5
20.	<u>Características mecánicas:</u>					
	O.D.R. 180°C (1)					
	torsión: pulgadas.libras					
	minutos	2,5	9	11	16	18
	"	5	13	27	33	41
	"	7,5	17	58	48	59
	"	10	25	67	61	78
25.	"	15	38	81	83	95
	"	20	43	95	98	110
	"	30	47	98	108	111
	<u>Viscosidad:</u>					
	Mooney MS a 121°C - mínimo	41	38	40	46	48
	minutos por un aumento de 10 puntos	60	35	31	25	21

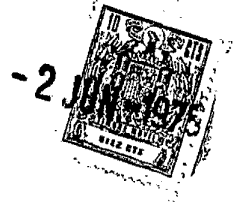


TABLA B (cont.)

Componentes de la mezcla (en partes en peso)		(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
<u>Vulcanización:</u>						
5.	en una prensa a 180°C durante 10 minutos					
	en un horno a 250°C durante 16 horas					
	Módulo al 100% de alargamiento, kg/cm ²	15	37	45	50	85
10.	Resistencia a la tracción kg/cm ²	125	120	165	145	135
	Alargamiento en la rotura %	410	195	215	185	140
	Dureza IRHD	66	69	71	73	75
<u>Deformación por compresión.</u> (método B)						
	Anillos O (Ø25,4 x 3,53 mm)					
15.	200°C x 70 horas	38	30	23	22	26
	200°C x 168 horas	51	43	38	36	41

(1) Según ASTM D 2705-68 T utilizando un rohómetro de disco oscilante.

20. De los datos expuestos en la Tabla B puede apreciarse claramente que el empleo, según el presente invento, del complejo C₃ en combinación con diversos compuestos polihidroxi-aromáticos permite obtener cuerpos vulcanizados con excelentes características mecánicas y buenos valores de deformación por compresión. Mas particularmente,

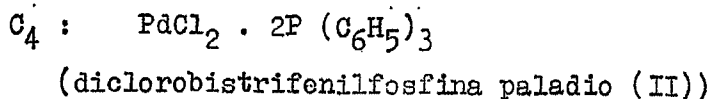
25. por cuanto a la velocidad de vulcanización concierne, puede apreciarse que las sales monopotásicas de bisfenol AF ó de 2-4 dihidroxibenzofenona, en combinación con el complejo de fósforo C₃, permite obtener mejores resultados que cuando se utiliza hidroquinona.



EJEMPLO 3

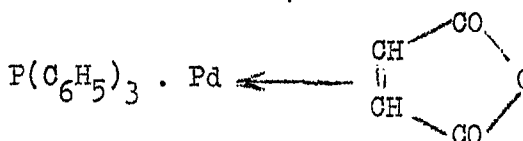
Operando según los métodos descritos por J. CHATT y F.G. MANN en J. Chem.Soc., 1939, 1631 y en la patente británica nº 1.178.812 (1967), se prepararon los dos complejos de fósforo C₄ y C₅ siguientes:

5.



C₅ :

10.



[bistrifenilfosfina(anhídrido maleico)Paladio (0)].

15.

Estos complejos se utilizaron como componentes de composiciones vulcanizables de un tipo análogo a los del ejemplo 2, en donde se utiliza 4,4'-dihidroxi-difenilmetano (con C₄) y una sal monopotásica de bis-fenol AF (con C₅) en calidad de agentes vulcanizantes (pruebas 12 y 13 respectivamente).

20.

Operando según lo descrito en el ejemplo 1, se prepararon 2 mezclas que se sometieron subsiguientemente a vulcanización durante 12 minutos a 185°C bajo presión y luego se sometieron a una post-vulcanización a 240°C durante 16 horas en un horno de flujo de aire con elevación gradual de la temperatura de 100° a 240°C en 5 horas.

25.

En la Tabla C se exponen los datos relativos a la composición cuali-cuantitativa de las mezclas y a las características de los productos vulcanizados obtenidos.



TABLA C

<u>Componentes de la mezcla:</u>		(12)	(13)
	Tecnoflon NM	100	100
5.	MgO (Maglite D)	5	5
	Negro de humo MT	25	25
	Ca(OH) ₂	5	5
	Agente de vulcanización (según se ha indicado)	2,3	1,85
	Complejo C ₄	1,3	-
10.	Complejo C ₅	-	0,9
<u>Características termo-mecánicas:</u>			
	<u>Viscosidad</u> Mooney MS, a 121°C (1)		
	mínimo	46	43
	minutos por un aumento de 10 puntos	48	27
15.	Módulo al 100% de alargamiento, kg/cm ² (2)	21	63
	Resistencia a la tracción, kg/cm ² (2)	105	158
	Alargamiento en la rotura, % (2)	405	235
	Dureza, IRHD (3)	64	69
20.	<u>Deformación por compresión, Anillo 0</u>		
	(Ø 25,4 mm x 3,53 mm)		
	200°C durante 70 horas (4)	33	19,5
	200°C durante 168 horas (4)	45	31

25. (1) - Determinado según ASTM D 1646-63, utilizando un rotor de pequeño tamaño.
- (2) - Determinado según ASTM D 412-62T sobre piezas de prueba de 2 mm de espesor.
- (3) - Determinado según ASTM D 14 15-68 sobre piezas de prueba de 6 mm de espesor, efectuándose la lectura después de 30 segundos.
- (4) - Determinado según ASTM D 395-61 - método B.

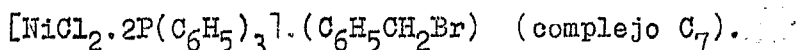
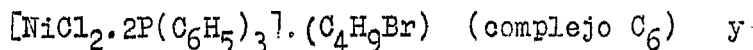


- De los datos expuestos en la Tabla C puede apreciarse que también los complejos de paladio con trifenilfosfina pueden conducir a cuerpos vulcanizados con excelentes propiedades, con una velocidad de vulcanización del todo satisfactoria y particularmente elevada en el caso de la mezcla 13.
- 5.

EJEMPLO 4

Los complejos de fósforo C_6 y C_7 se preparan del modo siguiente:

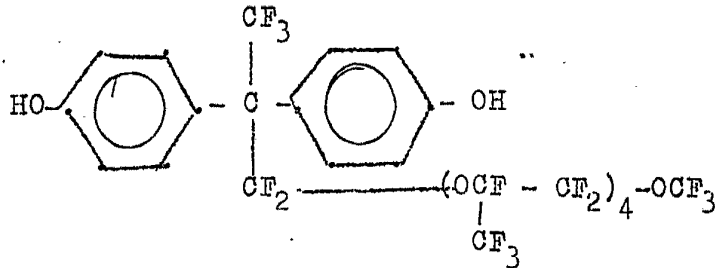
10. 0,1 mol de diclorobistrifenilfosfina níquel (II) en 200 cc de dietilenglicol-monobutiléter se calienta bajo agitación durante 3 horas a $180^\circ C$, junto con 0,1 mol de bromuro de butilo (complejo C_6) o de bromuro de bencilo (complejo C_7). Después de enfriarse, se filtra la mezcla y luego se lava con éter etílico, con lo que se obtienen, respectivamente:
- 15.



20. Estos complejos se utilizan como componentes de composiciones vulcanizables de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno, en donde se utilizan, como agentes de vulcanización, diversos compuestos polihidroxiaromáticos, y mas particularmente:

Nº de prueba:

25. 15 sal monopotásica de 2,4,4'-trihidroxibenzofenona con C_6 ;
16 4,4'-dihidroxibenzofenona con C_6 ;
17 sal monopotásica de 1,5-naftalenditiol con C_6 ;
18 sal monopotásica de bis-fenol AF con C_7 ;
19 sal monopotásica de



5.

Operando según cuanto se ha descrito en el ejemplo 1, se preparan 5 mezclas que se someten luego a vulcanización a 180°C durante 9 minutos y a continuación a post-vulcanización a 260°C durante 24 horas, con una elevación gradual de la temperatura de 100° a 260°C en 5 horas.

10.

En la Tabla D se exponen los datos relativos a la composición cuali-cuantitativa de las mezclas y a las características de los cuerpos vulcanizados obtenidos de éstas.

15.

TABLA D

<u>Componentes de las mezclas</u> (partes en peso)		(15)	(16)	(17)	(18)	(19)
	Tecnoflon NM	100	100	100	100	100
20.	MgO (Maglite D)	8	8	8	8	8
	Negro de humo MT	35	35	35	35	35
	Ca(OH) ₂	10	10	10	10	10
	Agente de vulcanización (según se ha indicado)	1,9	2	3,2	1,9	3,6
25.	Complejo de fósforo (según se ha indicado)	0,75	1,6	1	0,65	1,2

Vulcanización: 180°C x 9 min.

Post-vulcanización:
260°C x 24 horas



TABLA D (cont.)

<u>Componentes de las mezclas</u> (partes en peso)		(15)	(16)	(17)	(18)	(19)
<u>Características termo-mecánicas</u>						
5.	Viscosidad: Mooney MS, a 121°C (1)					
	mínimo	39	30	41	38	42
	minutos por un aumento de 10 puntos	38	52	46	41	50
	Módulo al 100% de alargamiento kg/cm ² (2)	61	26	25	58	85
10.	Resistencia a la tracción, kg/cm ² (2)	130	110	125	165	140
	Alargamiento en la rotura, % (2)	190	260	380	215	155
	Dureza, IRHD (3)	79	78	77	80	84
<u>Deformación por compresión:</u>						
15.	Anillo O (Ø 25,4mm x 3,53mm)					
	200°C durante 70 horas (4)	29	32	30	21	23
	200°C durante 168 horas (4)	40	50	46	30	34

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

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

(3) - Determinado según ASTM D 1415-63 sobre piezas de prueba de 6 mm de espesor, efectuándose la lectura después de 30 segundos.

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

De los datos expuestos en la Tabla D se apreciará que también los complejos de fósforo antes indicados, en combinación con diversos compuestos polihidroxi-aromáticos y politio-aromáticos y que están comprendidos por aque-



los que abarca la fórmula II antes expuesta, son efectivamente aptos para proporcionar cuerpos vulcanizados con excelentes características, más particularmente con excelentes valores de deformación por compresión y con velocidades de vulcanización totalmente satisfactorias.

5.

EJEMPLO 5

Los complejos de fósforo C₈, C₉, C₁₀, C₁₁ se preparan como sigue: 0,1 mol de cloruro de zinc (complejos C₈ y C₉) o 0,1 mol de cloruro de cadmio (C₁₀ y C₁₁) en 200 cc de dietilenglicolmonobutiléter se calientan bajo agitación durante 3 horas a 170-180°C, junto con 0,1 mol de cloruro de bencilo (complejo C₈ y complejo C₁₀) o con 0,2 mol de cloruro de bencilo (complejo C₉ y C₁₁).

10.

Después del enfriamiento se filtra la mezcla y luego se lava con éter etílico, con lo que se obtiene, respectivamente:

15.

ZnCl ₂ · 2P(C ₆ H ₅) ₃ · C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	p.f. 198°C	(complejo C ₈)
ZnCl ₂ · 2P(C ₆ H ₅) ₃ · 2C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	p.f. 221°C	(complejo C ₉)
Cd Cl ₂ · 2P(C ₆ H ₅) ₃ · C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	p.f. 199°C	(complejo C ₁₀)
Cd Cl ₂ · 2P(C ₆ H ₅) ₃ · 2C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	p.f. 205°C	(complejo C ₁₁)

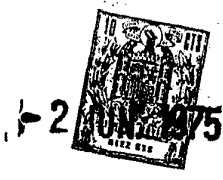
20.

Estos complejos se utilizan como componentes de composiciones vulcanizables a base de copolímeros elásticos de fluoruro de vinilideno, en donde se utilizan, como agentes de vulcanización, diversos compuestos polihidroxílicos y más particularmente :

25.

Nº de prueba

20	hidroquinona con el complejo C ₈
21	bis-fenol AF con el complejo C ₈
22	bis-fenol AF con el complejo C ₁₀



- nº de prueba
- 23 bis-para-hidroxi-fenil-sulfona con el complejo C₈
 - 24 bis-para-hidroxi-fenil-sulfona con el complejo C₁₀
 - 5. 25 bis-fenol A con el complejo C₉
 - 26 bis-fenol AF con el complejo C₉
 - 27 bis-fenol AF con el complejo C₁₁
 - 28 bis-parahidroxi-fenil-sulfona con el complejo C₉
 - 10. 29 bis-para-hidroxi-fenil-sulfona con el complejo C₁₁

En la tabla E que sigue se exponen los datos relativos a las composiciones cuali-cuantitativas de las mezclas y a las características de los cuerpos vulcanizados obtenidos de éstas. Según resulta evidente de los resultados expuestos, de estas composiciones también es posible obtener cuerpos vulcanizados dotados de buenas propiedades físicas, mecánicas y térmicas, con velocidad de vulcanización totalmente aceptable.

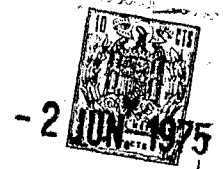
TABLA E

Componentes de la mezcla (en parte en peso)	20	21	22	23	24
Tecnoflon NM	100	100	100	100	100
Oxido de magnesio	5	5	5	5	5
Negro de humo MT	25	25	25	25	25
25. Ca(OH) ₂	5	5	5	5	5
Agente de vulcanización como se ha indicado	2,5	2	1,8	2,2	2
Complejo de fósforo como se ha indicado	1,35	1,2	1,1	1	0,9



TABLA E (Cont.)

Componentes de la mezcla (en parte en peso)		20	21	22	23	24
<u>Características mecánicas:</u>						
5.	O.D.R. 180° C (1)					
	Torsión mínima pulgadas.libras	25	19	17	20	22
	T50 minutos	8,5	5,5	4,8	6	5,5
	T30 "	16	8	7	8	9,5
	Torsión máxima pulgadas.libras	90	117	120	112	98
10.	<u>Viscosidad :</u>					
	Mooney MS a 121° C - mínimo	63	50	48	46	51
	minutos por un aumento de 10 puntos	3 puntos después 60'	55	51	45	38
<u>Vulcanización:</u>						
15.	en una prensa a 180° C durante 10 minutos					
	en un horno a 250° C durante 16 horas					
	Módulo al 100% de alargamiento, kg/cm ²	85	70	65	75	60
	Resistencia a la tracción "	145	165	150	180	170
	Alargamiento en la rotura %	165	205	215	200	190
	Dureza IRHD	74	71	69	70	70
20.	<u>Deformación por compresión (Método B)</u>					
	Anillos O (Ø 25,4 x 3,53 mm)					
	200° C x 70 h.	25	19	18	20	21
	200° C x 168 h.	39	28	26	31	33
<u>Resistencia térmica</u>						
25.	Envejecimiento térmico a 2+5° x 70 horas					
	Variación del módulo %	+12	0	-3	0	0
	de la resistencia a la tracción %	-20	-18	-16	-12	-13
	del alargamiento en la rotura %	-16	+11	+7	+3	+7
	de la dureza puntos	+3	0	0	0	0



(1) - Según ASTM D 2705-68 T utilizando un rehómetro de disco oscilante.

TABLA E (Cont.)

Componentes de la mezcla (en parte en peso)		25	26	27	28	29
5.	Tecnoflon NM	100	100	100	100	100
	Oxido de magnesio	5	5	5	5	5
	Negro de humo MT	25	25	25	25	25
	Ca(OH) ₂	5	5	5	5	5
10.	Agente de vulcanización como se ha indicado	2	1,75	1,8	2	2,5
	Complejo de fósforo como se ha indicado	0,9	0,8	0,7	1	0,9
<u>Características mecánicas:</u>						
O.D.R 180° C (1)						
15.	Torsión mínima pulgadas.libras	21	23	20	18	23
	T50 minutos	8,5	4,4	6,5	9	6
	T30 "	17	6	9	16	11
	Torsión máxima pulgadas.libras	89	120	98	85	105
<u>Viscosidad :</u>						
20.	Mooney MS a 121° C - mínimo	61	53	55	48	46
	minutos por un aumento de 10 puntos	45	50	38	52	54
<u>Vulcanización:</u> en una prensa a 180° C durante 10 minutos						
25.	en un horno a 250° durante 16 horas					
	Módulo al 100% de alargamiento, kg/cm ²	105	70	60	55	85
	Resistencia a la tracción kg/cm ²	135	170	165	140	160



TABLA E (Cont.)

Componentes de la mezcla (en parte en peso)	25	26	27	28	29
Alargamiento en la rotura %	155	200	230	255	185
5. Dureza IRHD	76	69	70	68	70
<u>Deformación por compresión</u> (Método B)					
Anillos O (Ø 25,4 x 3,53 mm)					
200º C x 70 horas	24	16	18	23	19
200º C x 168 horas	39	28	31	35	32
10. <u>Resistencia térmica</u>					
Envejecimiento térmico a 2+5º C x 70 horas					
Variación del módulo %	+13	-3	0	+4	12
de la resistencia a la tracción %	-26	-11	-16	-18	-22
15. del alargamiento en la rotura %	-12	+ 7	+ 3	0	- 4
de la dureza puntos	+ 3	0	0	+1	+ 1

20. (1) - Según ASTM D 2705-68 T utilizando un rehómetro de disco oscilante.

EJEMPLO 6

25. Este ejemplo se ofrece para demostrar que los complejos de fósforo según este invento, en combinación con diversos compuestos polihidroxílicos indicados en los ejemplos anteriores, producen tales composiciones vulcanizables que permiten obtener excelentes valores de adhesión entre elastómero fluorado y metal.

En efecto, se sabe que una de las mayores ventajas que se derivan del empleo de los elastómeros fluo-



rados se encuentra en las guarniciones de sellado, tanto en las guarniciones estáticas como dinámicas.

5. Un sector particularmente importante, desde este punto de vista, es el de sellado de árboles giratorios, obtenido por medio de retentores de aceite o anillos de sellado. En este caso es absolutamente indispensable que entre el elastómero fluorado, que en forma de una guarnición constituye el elemento de sellado, y el inserto metálico tenga lugar una perfecta adhesión capaz de permanecer inalterada aún a elevadas temperaturas (200°-250°C).

10. En este ejemplo se toman en consideración los valores de adhesión de composiciones vulcanizadas sobre metal obtenidas a partir de algunas de las mezclas descritas en los ejemplos precedentes.

15. En las pruebas para evaluar los valores de adhesión sobre metal (ASTM D 429-68 -método B- 90 Deg-strip-ping test) se utilizó Chemosil 510 (marca de Henkel & Co. GmbH) en calidad de adhesivo.

20. En la tabla F que sigue se exponen los valores de la fuerza de adhesión, determinados por medio de un dinamómetro AMSLER con velocidad de tracción igual a 500 mm/minuto, para las diversas mezclas tomadas en consideración.

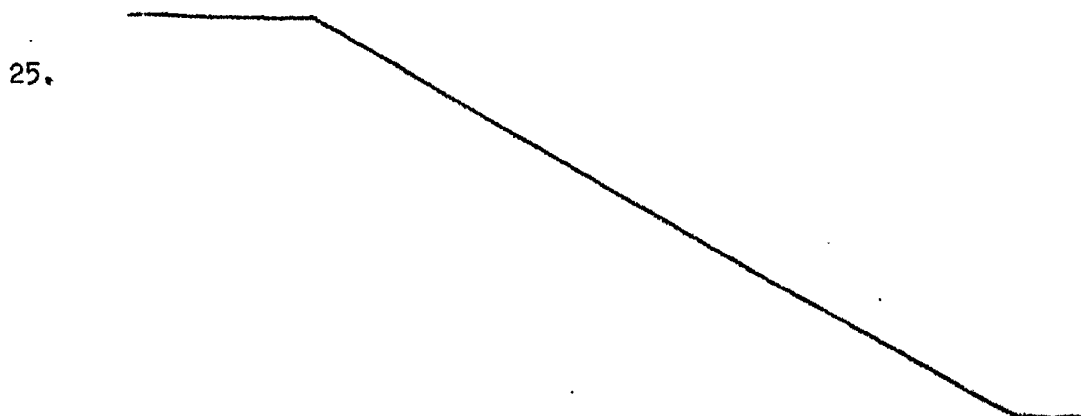




TABLA F

Prueba nº	Condiciones de vulcanización en prensa	Condiciones de vulcanización en horno	Condiciones de tratamiento tér mico
	180°C x 12 min.	250°Cx24 horas	250°C x 7 días
5. 3 (º) Fuerzas de	9	5,5	4
4 (º) adhesión	12	7,5	5
9 (º) expresadas	10,5	6	5,5
10 (º) en kg/cm	14	8,5	6,5
10. 13 (º) bajo las	12,5	10	7
17 (º) condiciones	13,5	11	7,5
18 (º) indicadas(º)	9,5	6,5	4
cfr ⁺	4,5(ºº)	-(ººº)	-(ººº)
cfr ⁺⁺	5 (ºº)	2(ºº)	-(ººº)

15.

(º)-Los valores hallados y aquí expuestos para las pruebas 3, 4, 9, 10, 13, 17 y 18 no deben considerarse como valores "efectivos" por cuanto que éstos no se refieren a fenómenos de despegado neto, sino a fenómenos de laceración y rotura de la parte elastomérica. Este explica el hecho de que disminuye el valor de adhesión cuando se pasa de la vulcanización bajo presión a 180°C a la de 250°C en horno, hasta el tratamiento térmico a 250°C durante 7 días, debido, precisamente a que la fragilidad del elastómero fluorado es directamente proporcional al grado de vulcanización obtenido que, a su vez, depende directamente de la temperatura y del tiempo de tratamiento.

20.

25.

(ºº)-Los valores hallados y aquí expuestos para las pruebas comparativas cfr⁺ y cfr⁺⁺, contrariamente a los de las pruebas según este invento, son valores efectivos en el



sentido de que se refieren al desprendimiento del elastómero vulcanizado del substrato metálico sin rotura alguna del elastómero.

(222)- No se apreció adhesión.

- 5. De los datos expuestos en la Tabla F se apreciará que, para todos los casos tomados en consideración, los valores de adhesión, tanto en el caso de vulcanización en una prensa (a 180° C x 12 min.) como en el caso de vulcanización en un horno (a 250° C x 24 horas) y también después de un tratamiento térmico particularmente severo (a 250° C durante 7 días), son particularmente elevados. Dicho de otro modo, los productos vulcanizados según este invento se caracterizan también por elevados valores de adhesión a los metales aún después de tratamientos térmicos particularmente prolongados.
- 10.
- 15.

Esta última característica resulta particularmente importante si se considera que no todos los sistemas vulcanizantes propuestos por el arte anterior son aptos para proporcionar cuerpos vulcanizados con valores de adhesión a los metales del todo satisfactorios, especialmente después de severos tratamientos térmicos.

- 20. Más particularmente resulta muy claro que la comparación de las composiciones vulcanizables cfr+ y cfr++ constituidas por :

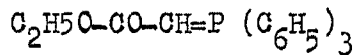
25.		cfr+	cfr++
	Tecnoflon MM	Partes en peso 100	100
	Mg (OH) ₂ (maglite D)	"	3
	Ca(OH) ₂	"	6
	Negro de humo MF	"	30

F 2 J



		cfr ⁺	cfr ⁺
Bis-fenol AF	Partes en peso	1,8	1,8
Sal de fosfonio (º)	"	1	-
Fosfano (ºº)	"	-	0,5

5. (º) - cloruro de trifenil bencil-fosfonio
 (ºº) - etoxi-carbonil-metilen-trifenil-fosforano



cuando se vulcanizan bajo las mismas condiciones (véase tabla F) conducen a valores de adhesión bastante más bajos que los obtenibles cuando se utilizan composiciones vulcanizables según este invento.

10.

- . . -

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 nº 23505 A/74 del 3 de junio de 1974.

15.

1. Procedimiento para vulcanizar composiciones a base de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno, caracterizado porque se someten a un tratamiento de vulcanización composiciones vulcanizables constituidas por:

20.

- a) 100 partes en peso de un copolímero elastomérico de fluoruro de vinilideno, con uno o más monómeros fluorados o clorofluorados etilénicamente insaturados, tal como: 1-hidropentafluoropropeno, 2-hidropentafluoropropeno, 1,1-dihidrotetrafluoro-

25.





F 2 JUN 1951

- propeno, hexafluoropreno, tetrafluoroetileno, trifluorocloroetileno, alquil y aril vinil-éteres parcial o totalmente fluorados;
5. b) 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 comprende óxido de magnesio, óxido de calcio, monóxido de plomo, óxido de zinc y/o de uno o más fosfitos básicos de plomo, eventualmente en forma de complejos o quelatos catiónicos;
10. c) 0,5 - 10 partes en peso de uno o más compuestos básicos elegidos del grupo constituido por hidratos de calcio, estroncio y bario, sales metálicas de ácidos débiles como carbonatos, benzoatos y fosfatos de calcio, estroncio, bario, sodio y potasio, eventualmente en forma de complejos con agentes quelantes usuales y agentes acomplejantes catiónicos del tipo bien conocido por los expertos en el arte;
15. d) 0,5 - 15, y preferentemente 1 - 6 partes en peso de un agente vulcanizante a base de uno o más compuestos polihidroxílicos y/o politiólicos de las fórmulas generales :
20. $A(BC)_n$ y/o $CB-R^2-BC$
- 25.

en donde A es un radical arilénico; n es un número entero igual o mayor que 2; B es oxí-



- 2
5. geno y/o azufre; C es hidrógeno y/o un metal alcalino; R^a puede ser grupos SO, SO₂, CO, S y O un radical alquilénico, cicloalquilénico, mono- o polialquilencicloalquílico, alquilendiarílico y oxoalquilendiarílico; y que, esencialmente contienen también
- e) 0,1 - 6 partes en peso de uno o más compuestos constituidos por complejos de fósforo y que tienen una de las dos fórmulas I y II expuestas a continuación :
10.
$$a(MX_m).b[(R'R''R''')P] \quad (I)$$
- $$a(MX_m).b[(R'R''R''')P].c(R^{IV}Y) \quad (II)$$
- en donde M representa cualquier elemento del sistema periódico capaz de dar cationes con una
15. valencia m comprendida entre 1 y 4 y capaces de formar complejos de coordinación con fósforo; a, b y c son números enteros comprendidos entre 1 y 4; R', R'', R''' y R^{IV}, iguales o diferentes entre sí, pueden ser hidrógeno, radicales alquí-
20. lícos, cicloalquílicos, arílicos, aralquílicos, alquilarílicos, oxialquílicos, polioxialquílicos lineales o cíclicos con el grupo OH libre o eterificado, conteniendo de 1 a 18, pero de preferencia 6 a 12, átomos de carbono y, eventualmente, como
25. substituyentes de átomos de hidrógeno, uno o más halógenos; R', R'' y R''' pueden ser, además, radicales alcoxílicos, cicloalcoxílicos, ariloxílicos, alquilenariloxílicos; X e Y, iguales o diferentes entre sí, pueden ser aniones orgánicos o inorgá-



- nicos como haluros, percloratos, acetatos, haloacetatos en general y cloro y fluoro-acetatos en particular, benzoatos y similares; en la realización de cuyo tratamiento de vulcanización
5. de calientas las citadas composiciones, se calientan primero bajo presión, a temperaturas comprendidas entre 130°C y 200°C, pero preferentemente entre 160°C y 200°C durante un período de tiempo comprendido entre 0,5 y 60 minutos, pero preferentemente entre 1 y 20
10. minutos, y porque luego se calientan en un horno o estufa, a presión atmosférica, y a temperaturas comprendidas entre 130°C y 315°C y, preferentemente entre 200°C y 275°C, durante períodos de tiempo comprendidos entre 5 y 48 horas, pero preferentemente entre
15. 10 y 24 horas.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en una preferente de realización las composiciones a vulcanizar están constituidas por 100 partes en peso de dicho copolímero elástico de fluoruro de vinilideno, 2-10 partes en peso de dichos aceptores de ácidos inorgánicos, 3-7 partes en peso de dichos compuestos básicos, 1-6 partes en peso de dichos agentes de vulcanización, 0,1 - 2 partes en peso de dichos complejos de fósforo y, eventualmente,
20. relleno de refuerzo e inertes, lubricantes, plastificantes y otros aditivos.
- 25.

3. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho



- 5. agente vulcanizante, participante en las composiciones a vulcanizar, se elige del grupo constituido por: hidroquinona, resorcina, catecol, naftoles, polihidroxibenzofenonas, bis-hidroxiarilsulfonas, bisfenoles y sus derivados conteniendo en el anillo aromático y/o en el grupo alifático (R² = alquilendiarílico) substituyentes diferentes de hidrógeno y en particular halógenos tales como: cloro y fluor y derivados tiólicos correspondientes como tales o en forma de mono-, di- o poli-sales de metales alcalinos;
- 10. dioles alifáticos y cicloalifáticos inferiores como 1,4-butandiol; dioles dialquilencicloalifáticos como 1,4-(dihidroximetil)ciclohexano y dioles dialquilenaromáticos como 1,4-(dihidroximetil)benceno y derivados tiólicos correspondientes como tales, así como en forma de sales de metales alcalinos.
- 15.

4. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichos compuestos de fósforo participantes en las composiciones a vulcanizar, se eligen de la clase ^{de} compuestos que, con referencia a las fórmulas (I) y (II) tal como se ha indicado anteriormente, comprenden aquellos en donde M es el catión de un metal y por ejemplo: Fe, Co, Ni, Pd, Hg, Cu, Zn, Cd y similares; a es de preferencia, 1, b es, de preferencia, 2 o 4 y c es, de preferencia, 1 ó 2; X e Y, iguales o diferentes entre sí, son haluros tales como Cl⁻, Br⁻, I⁻, perclorato (ClO₄⁻), haloacetato y similares; R', R'' y R''' son iguales entre sí y representan grupos fenílicos, eventualmente substituidos, grupos p-trifluorometilfenílicos





2

o R' y R'' son iguales entre sí y, en general, representan grupos fenílicos o radicales de alquilo inferior, mientras que R''' puede ser, a su vez, un grupo polioxialquilénico, un grupo $-CF_3$ o un grupo fenílico; R^{IV}, por último, puede ser, a su vez, un radical alquílico tal como $-C_4H_9$, o un radical arilalquílico tal como bencilo, mientras que R', R'' y R''', iguales entre sí, son, en este caso, grupos ben-
cénicos.

5.

5.- Procedimiento para vulcanizar composicio-

10.

nes a base de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 39 hojas foliadas escritas por una sola cara.

15.

Madrid, a 2 de Junio 1975

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA

MLA.