

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	21 NUMERO	22 A1
	465.519	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	28-12-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
756.296	3 de enero de 1.977	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8K;CO8L	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA ABRASION DEL ELASTOMERO DE NITRILO Y POLIACRILATO VULCANIZABLE.

71 SOLICITANTE (S)
AMERICAN CYANAMID COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Wayne, New Jersey, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
Robert Saxon, Jack Horstmann Thelin

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Los elastómeros en general encuentran muchos empleos en los cuales se encuentran en contacto dinámico con los metales. En tales aplicaciones, el desgaste constante debido a la abrasión, a menudo da como resultado una falla prematura de la composición elastomérica. De importancia particular en este aspecto son las aplicaciones automotivas, principalmente obturadores de eje, sellos de reborde de transmisión, sellos del embrague de la transmisión, deflectores de vástago de la válvula, y similares. Existe una investigación continuada de mejores elastómeros para emplearse en un ambiente abrasivo y de medios para mejorar la resistencia a la abrasión de los elastómeros existentes.

La incorporación de pequeñas cantidades de politetrafluoroetileno fibroso (PTFE) en una composición elastomérica, da como resultado una resistencia a la abrasión mejorada sobre una amplia escala de temperaturas, especialmente a temperaturas elevadas.

Aunque la presente invención se refiere en general a mejoras en la resistencia a la abrasión de los elastómeros, está particularmente dirigida a mejoras en la resistencia a la abrasión de elastómeros de acrilato y de nitrilo, estando la invención especialmente dirigida hacia las mejoras en la resistencia a la abrasión de los elastómeros de acrilato.

La invención tiene la ventaja sorprendente de que la incorporación de pequeñas cantidades de PTFE al elastómero proporciona mejoras sustanciales en la resistencia a la abrasión, mientras que la incorporación de cantidades más grandes, esto es, superiores a aproximadamente 5 partes por cien partes de elastómero, da como resultado una resistencia a la abrasión reducida. Las cantidades más elevadas de 10 partes o más de PTFE

proporcionan un refuerzo mejorado de los elastómeros, según se pone de manifiesto por los incrementos en los módulos a alargamientos elevados. De esta manera, es sorprendente que la resistencia a la abrasión se mejore mediante la incorporación de dichos niveles bajos de PTFE. Los resultados de la invención se hacen más sorprendentes por el hecho de que el PTFE por sí mismo exhibe una resistencia a la abrasión bastante pobre, según se muestra aquí en los ejemplos.

La invención tiene la ventaja adicional de que los niveles bajos de politetrafluoroetileno proporcionan un módulo mejorado, a bajos alargamientos, esto es, de 10 a 50 %.

El politetrafluoroetileno, según se utiliza en la presente, significa partículas discretas del polímero, por ejemplo un polvo o una dispersión acuosa del polímero. Esto se refiere también al polvo de PTFE obtenido cuando se precipita una dispersión acuosa del polímero, utilizando alcohol, filtrándose y secándose. El PTFE puede incorporarse al elastómero como el polvo seco, o puede agregarse, como una dispersión acuosa, al caucho en un mezclador Banbury o en un molino para caucho normal, y evaporarse el agua del caucho durante el mezclado. Es conveniente agregar el polímero como una dispersión acuosa. Otra técnica es formar una carga maestra de elastómero y PTFE, incorporando una gran cantidad, v.gr. aproximadamente 20 por ciento, del polímero en el elastómero. Después, puede mezclarse la cantidad apropiada de la carga maestra en un molino con el elastómero crudo, para lograr el nivel deseado de PTFE.

La cantidad de PTFE agregada al elastómero para lograr los objetos de la invención, está en la escala de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 por ciento en peso, con base

en el elastómero, preferiblemente de 1 a 4 por ciento, y aún más preferiblemente de aproximadamente 2 por ciento. Cuando se utiliza menos de aproximadamente 1 por ciento, la mejora a la resistencia a la abrasión es mínima, mientras que cuando la cantidad excede de aproximadamente 5 por ciento, se reduce la resistencia a la abrasión. Se entenderá, sin embargo, que la cantidad requerida para lograr resultados óptimos, puede variar dependiendo del elastómero particular.

Es importante para lograr la resistencia a la abrasión mejorada de la invención que el PTFE en la composición elastomérica esté en forma fibrosa. Ya sea que el PTFE esté en forma fibrosa en cualquier muestra dada de elastómero, en donde se incorpore el PTFE, puede determinarse fácilmente, por ejemplo, mediante examen microscópico electrónico, a ampliaciones de aproximadamente 10.000 X, en donde la red fibrilar es claramente aparente cuando está presente. Las dispersiones o el polvo seco de PTFE no son fibrosos, pero cuando se someten a cizalla en el elastómero, por ejemplo durante la molienda o el mezclado en Banbury, el PTFE se fibrila y cuando se incorpora completamente al elastómero, forma la red fibrilar mencionada con anterioridad.

El cizallado se logra en un molino para caucho de dos rodillos, normal, en el "espacio" entre los rodillos de rotación contraria, girando uno más rápido que el otro. La cantidad de cizalla depende parcialmente de la naturaleza del elastómero, su viscosidad Mooney, y la temperatura de molienda. De esta manera, algunos elastómeros tienen una viscosidad Mooney más elevada que otros, aunque son convencionales las viscosidades Mooney en la escala de 20-50. Aquellos elastómeros con una viscosidad Mooney baja, pueden tener que molerse

a baja temperatura para lograr un grado adecuado de cizallado, pudiendo alguno requerir una molienda en frío. Por supuesto, el trabajo mecánico en el elastómero durante la molienda elevará la temperatura del elastómero. Los elastómeros con una viscosidad Mooney elevada, pueden requerir de temperaturas de molienda más elevadas, debido a que son demasiado duros para molerse a baja temperatura. Sin embargo, será obvio para aquellos expertos en la técnica del caucho, como lograr el cizallado necesario para lograr la fibrilación del politetrafluoroetileno ya que, en general, una fusión viscosa de elastómero que tiene una consistencia adecuada para una formulación convencional de caucho, será también adecuada para una fibrilación conveniente del PTFE dispersado en el elastómero.

Los elastómeros que pueden mejorarse de conformidad con la invención, son los elastómeros de poliacrilato y de butadienacrilonitrilo (NBR). Los elastómeros de poliacrilato y los cauchos de nitrilo (NBR).

Los elastómeros particularmente preferidos son los elastómeros de poliacrilato preparados mediante una polimerización iniciada con radical libre, de una proporción mayor de uno o más ésteres de ácido acrílico, opcionalmente uno o más monómeros de vinilo copolimerizables con los mismos en cantidades menores tales como acrilonitrilo o estireno, y una proporción menor de un monómero de vinilo que contiene un átomo de halógeno activo, v.gr. cloroacetato de vinilo o éster vinil-2-cloroetílico. Los polímeros pueden también hacerse conteniendo cantidades menores de monómeros de vinilo, teniendo un grupo epoxi tal como el éter alilglicídico. Los elastómeros acrílicos preferidos incluyen copolímeros de un acrilato de alquilo, particularmente acrilatos de alquilo inferior y

5 copolímeros de uno o más acrilatos de alquilo inferior con otros monómeros de acrilato compatibles, incluyendo acrilatos de alcoxialquilo, acrilatos de tioalquilo, acrilatos de alquil tioalquilo, acrilatos de alcoxitioalquilo, acrilatos de cianoalquilo, acrilatos de cincalcoxialquilo y acrilatos de cianotioalquilo. Los copolímeros contienen preferiblemente cantidades menores de cloroacetato de vinilo.

10 Los elastómeros se formulan en una forma convencional y pueden incluir, además del PTFE, cargas tales como el negro de carbón y sílice; plastificantes; lubricantes; antioxidantes; aceleradores; azufre; óxido de zinc, y similares. Según se describió anteriormente, el PTFE no es una carga de refuerzo en los niveles utilizados, excepto en el grado de que mejora los módulos a bajos alargamientos. Se pone de relieve, sin embargo, que a niveles más elevados, v.gr. de 10 a 20 por ciento en peso, éste mejora significativamente las propiedades de esfuerzo-deformación de la composición elastomérica. En tales casos, sin embargo, se disminuye la resistencia a la abrasión. Además, aunque las composiciones de la invención pueden contener una carga tal como negro de carbón, la carga no necesariamente logra la fibrilación del PTFE, el cual puede incorporarse al elastómero, antes o después de que se agregue a la carga.

15 Los elastómeros formulados pueden curarse o vulcanizarse en una forma convencional, por ejemplo, mediante moldeo por compresión, a temperaturas elevadas.

20 La resistencia a la abrasión de las composiciones elastoméricas de la invención, se determina de conformidad con el método y el aparato descrito por Thelin, "Laboratory Measurement of Abrasion Resistance Using a Free Flowing Abrasive", Rubber Chem. & Tech. 43, 1503-1514 (1970).

La viscosidad Mooney (ML-4) se define en la ASTM D1646.

La invención se describe más completamente en los ejemplos que siguen:

5

Ejemplo 1

Se formuló un elastómero de copolímero, preparado mediante la copolimerización de 94 partes en peso de acrilato de etilo y 6 por ciento en peso de cloroacetato de vinilo, y que tiene una viscosidad Mooney (ML-4) a 100°C de 49, en un molino para caucho de dos rodillos normal, con los ingredientes mostrados en la tabla I.

10

T A B L A I

		<u>Partes en Peso</u>			
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
15	Elastómero	100	100	100	100
	Acido esteárico	1	1	1	1
	Antioxidante (a)	2	2	2	2
	2-Etilhexanoato de sodio (b)	8	8	8	8
	Negro de carbón	60	60	60	60
20	Azufre	0,25	0,25	0,25	0,25
	Politetrafluoroetileno (c) (real)	1	2	5	--

25

(a) Di-beta-naftil-p-fenilendiamina

(b) 50 % activo en un portador inerte

(c) Como una dispersión al 60 % en agua.

30

Las composiciones se moldean por compresión a bloques de abrasión, calentando durante 20 minutos a 165°C. Todos los bloques de abrasión se curaron posteriormente durante 16 horas a 150°C. Algunos se envejecieron inicialmente a 176°C durante los periodos mostrados en la tabla II antes del ensayo. La re-

sistencia a la abrasión de todas las muestras se determinó entonces de conformidad con el método de Thelin, descrito en la presente con anterioridad. Los resultados se reportan como la pérdida en miligramos por 10.000 ciclos.

5

T A B L A II

<u>Muestra de elastómero</u>	<u>Resistencia a la abrasión</u> <u>Pérdida de mg por 10.000 ciclos</u>		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Post-curado, sin envejecimiento	13	10,9	17,5
10 Envejecida a 176°C durante			
72 horas	28,5	27,4	37
141 horas	28,0	15,8	26,3
160 horas	25,0	18,0	24,5
180 horas	24,1	17,6	18,2
15 200 horas	23,8	14,2	23,0
244 horas	24,7	20,3	23,3

Es evidente por la tabla II que la composición B, que contiene dos partes por ciento de politetrafluoroetileno es más resistente a la abrasión que cualquiera de las composiciones de control o las composiciones A ó C. Es también evidente que las composiciones que contienen politetrafluoroetileno exhiben una resistencia a la abrasión mejorada con un envejecimiento superior a aproximadamente 100 horas a 176°C. Esta inversión de la tendencia a la abrasión después de un envejecimiento prolongado, es totalmente inesperada.

20

25

Ejemplo 2

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, utilizando 1, 2, 5, 10 y 20 partes de politetrafluoroetileno por 100 partes de elastómero. Los resultados de la abrasión se muestran

30

en la tabla III.

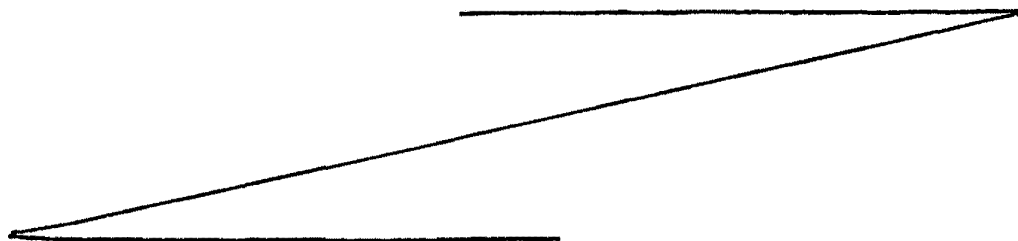
T A B L A III

<u>% de PTFE</u>	<u>Resistencia a la abrasión</u> <u>(Pérdida de mg/10.000 ciclos)</u>	
	<u>Envejecido</u>	<u>Sin envejecer</u>
0	24,19	--
1	13	28,5
2	11,5	27,5
5	18	37
10	31,2	--
20	45	--

En la tabla III, la mejora óptima en la resistencia a la abrasión, se muestra claramente en aproximadamente 2 por ciento de politetrafluoroetileno, ya sea que las composiciones elastoméricas estén sin envejecer o envejecidas. Es también aparente que los niveles de politetrafluoroetileno que exceden de aproximadamente 5 por ciento, tienen un efecto adverso en la resistencia a la abrasión.

Ejemplo 3

Se formularon varios elastómeros de acrilato con 2 por ciento de PTFE y se curaron como se describió en el ejemplo 1. Todas las muestras se post-curaron durante 16 horas a 150°C antes del probado. Las propiedades de esfuerzo-deformación se muestran en la tabla IV contra una composición similar que no contiene PTFE.



T A B L A IV

		Por ciento de PTFE					
		<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>
5	Elastómero A (1)	0	2	-	-	-	-
	Elastómero B (2)	-	-	0	2	-	-
	Elastómero C (3)	-	-	-	-	0	2
		<u>Propiedades de Esfuerzo-Deformación</u>					
	Dureza Shore A	77	80	86	88	85	85
	Módulo, kg/cm ² , a						
10	10 %	1,61	3,5	4,9	4,9	3,99	6,09
	20 %	7,7	12,4	16,8	20,1	15,4	19,25
	30 %	12,1	17,9	28,2	30,1	28,8	31,29
	100 %	62,1	60,4	116,6	102,7	--	--
	Tensión, kg/cm ²	105,3	105	135,59	131,95	113,75	114,45
15	Alargamiento, %	183	200	135	153	85	95

(1) Copolímero de 94 % en peso de una mezcla de 82 % de acrilato de etilo y 18 % de acrilato de butilo con 6 % en peso de cloroacetato de vinilo.

20 (2) Copolímero de 94 % en peso de acrilato de etilo y 6 % en peso de cloroacetato de vinilo.

25 (3) Copolímero de 94 % en peso de una mezcla de 42 % de acrilato de etilo, de 28 % de acrilato de butilo y 23 % de acrilato de metoxietilo, con 6 % en peso de cloroacetato de vinilo, copolimerizado en presencia de 1 % en peso de polibutadieno.

Los datos en la tabla IV ilustran la mejora en los módulos a las bajas extensiones que resultan de la incorporación de 2 por ciento de PTFE en las composiciones.

Ejemplo 4

5 Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se prepararon composiciones que contienen 10 y 20 por ciento en peso de PTFE. Las propiedades de esfuerzo-deformación se muestran en la tabla V.

T A B L A V

		<u>% de Politetrafluoroetileno</u>		
		<u>0</u>	<u>10</u>	<u>20</u>
	Módulo, kg/cm ² a			
10	10 %	5,6	47,25	96,25
	20 %	8,4	60,2	120,75
	30 %	10,5	72,45	245,95
	50 %	-	91,35	176,4
	100 %	61,95	138,95	191,8
15	Tensión, kg/cm ²	138,6	154,25	194,6
	Alargamiento, %	245	158	123

20 Los datos en la tabla V ilustran el efecto de refuerzo mejorado de niveles mejorado de PTFE, según se hace evidente por la resistencia a la tensión y el módulo, incrementados, de las composiciones que contienen 10 % y 20 % de PTFE. Sin embargo, según se mostró en la presente con anterioridad, estos niveles de PTFE tienen un efecto adverso sobre la resistencia a la abrasión.

Ejemplo 5

25 Se sometió una hoja de politetrafluoroetileno comercial de aproximadamente 6,35 mm de espesor, a abrasión, en la forma descrita. En tres muestras de prueba separadas, se mostraron pérdidas de 136, 172,5 y 135 mg por 10.000 ciclos, indicando que el politetrafluoroetileno exhibe una pobre resistencia a la abrasión.

30

cia a la abrasión.

Ejemplo 6

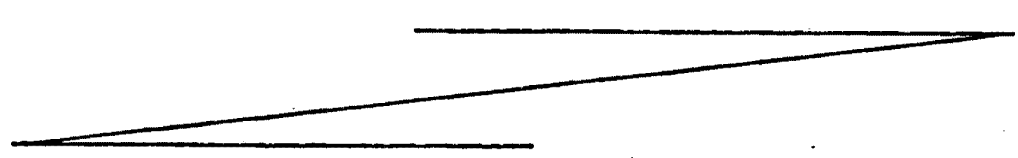
Se formuló un elastómero de butadieno-acrilonitrilo, como sigue:

	<u>Partes en Pesc</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
Elastómero	100,0	100,0
Disulfuro de mercaptobenzotiazilo	1,5	1,5
Negro de carbón	60,5	60,0
Azufre	1,5	1,5
Oxido de zinc	5,0	5,0
Acido esteárico	1,5	1,5
Politetrafluoroetileno	0	1,3

La composición se curó durante 45 minutos a 150°C y se envejeció durante 16 horas a 150°C. Se dan a continuación los resultados de la abrasión en pérdidas en gramos por 10.000 ciclos.

	<u>A</u>	<u>B</u>
Módulo, kg/cm ² aproximadamente a 50 %	15,75	19,39
aproximadamente a 100%	29,89	37,52
Dureza Shore A	72	72
Abrasión	1,5	0,9

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para mejorar la resistencia a la abrasión del elastómero de nitrilo y poliacrilato vulcanizable caracterizado porque comprende incorporar a dicho elastómero, de aproximadamente 1 a 5 partes, por 100 partes del mismo, de politetrafluoroetileno particulado no fibroso, y someter dicho elastómero y el politetrafluoroetileno a condiciones de corte elevados, de manera que la composición elastomérica resultante contenga dicho politetrafluoroetileno en forma fibrosa.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho politetrafluoroetileno particulado, no fibroso está en la forma de una dispersión acuosa o de polvo seco.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho elastómero vulcanizable se selecciona del grupo que consiste de elastómeros de poliacrilato y hules de nitrilo.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho elastómero de poliacrilato es un copolímero de una proporción mayor de uno o más ésteres de ácido acrílico y una proporción menor de un halógeno activo que contiene monómero de vinilo.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho halógeno activo que contiene monómero de vinilo es cloroacetato de vinilo.

6ª.- Procedimiento para mejorar la resistencia a la abrasión del elastómero de nitrilo y poliacrilato vulcanizable, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 14 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 31 OCT. 1978

AMERICAN CYANAMID COMPANY

J. M. ~~CONDE AGUDO Y PORRERO~~
p. p. Firmador J. Suarez Diaz

